



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro de Pesquisa Agropecuária do Oeste
Embrapa Agropecuária Oeste
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

ISSN 1679-043X

Novembro, 2005

Documentos 71

A Troca Catiônica sob Abordagem Termodinâmica: Fatores Intervenientes e as Equações de Ação de Massas

Walder Antonio Gomes de Albuquerque Nunes

Dourados, MS
2005

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agropecuária Oeste

BR 163, km 253,6 - Trecho Dourados-Caarapó

Caixa Postal 661

79804-970 Dourados, MS

Fone: (67) 3425-5122

Fax: (67) 3425-0811

www.cpao.embrapa.br

E-mail: sac@cpao.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: *Renato Roscoe*

Secretário-Executivo: *Edvaldo Sagrilo*

Membros: *André Luiz Melhorança, Clarice Zanoni Fontes, Eli de Lourdes Vasconcelos, Fernando Mendes Lamas, Vicente de Paulo Macedo Gontijo e Walder Antonio de Albuquerque Nunes*

Editoração eletrônica, Revisão de texto e Supervisão editorial:

Eliete do Nascimento Ferreira

Normalização bibliográfica: *Eli de Lourdes Vasconcelos*

Capa: *Nilton Pires de Araújo*

1ª edição

2005: online

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei Nº 9.610).

CIP-Catálogo-na-Publicação.

Embrapa Agropecuária Oeste.

Nunes, Walder Antonio Gomes de Albuquerque

A troca catiônica sob abordagem termodinâmica: fatores intervenientes e as equações de ação de massas / Walder Antonio Gomes de Albuquerque Nunes. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2005.

69 p. ; 21 cm. (Documentos / Embrapa Agropecuária Oeste, INSS 1679-043X ; 71).

1. Química do solo. 2. Solo- Cation- Troca. 3. Solo. Termodinâmica. I. Embrapa Agropecuária Oeste. II. Título. III. Série.

CDD (21.ed.) 641.417

© Embrapa 2005

Autor

Walder Antonio Gomes de Albuquerque Nunes
Eng. Agrôn., Pesquisador, Dr.,
Embrapa Agropecuária Oeste,
Caixa Postal 661, 79804-970 Dourados, MS.
Fone: (67) 425-5122, Fax: (67) 425-0811
E-mail: walder@cpao.embrapa.br

Apresentação

Dentre os diferentes compartimentos ambientais, água, ar e solo, este último caracteriza-se por ser extremamente complexo em consequência da grande variedade de suas propriedades físicas e químicas. Com relação às propriedades químicas de um solo, o mecanismo de troca de cátions tem um papel fundamental devido sua importância no processo de disponibilização de alguns nutrientes que garantem o crescimento e desenvolvimento das plantas, além de participar do equilíbrio dinâmico de íons na interface solo-água. Dessa forma, a presente publicação destaca-se por sistematizar o conhecimento sobre “Troca Catiônica” e abordar de forma clara e objetiva os principais conceitos. Mais ainda, faz uma síntese das principais equações matemáticas que descrevem os diferentes processos com base em uma abordagem termodinâmica.

Mário Artemio Urchei
Chefe-Geral

Sumário

A troca catiônica sob abordagem termodinâmica: fatores intervenientes e as equações de ação de massas	9
Resumo	9
Abstract	10
Introdução	11
A Dupla Camada Difusa	12
Abordagem Termodinâmica	20
<i>Conceitos básicos</i>	20
<i>Potenciais termodinâmicos</i>	24
<i>A termodinâmica química das soluções do solo</i>	27
Solutos	28
Atividade termodinâmica e constante de equilíbrio	30
<i>A teoria termodinâmica da troca iônica</i>	34
<i>Isotermas de trocas</i>	35

Adsorção Eletrostática de Cátions	39
<i>Coeficiente de seletividade envolvendo duas espécies iônicas</i> ...	45
<i>Fatores que afetam a adsorção, com ênfase em solos de carbas variáveis</i>	47
Cargas de superfície	47
pH	48
Concentração de íons na solução	48
Ânions acompanhantes	53
Adsorção competitiva entre íons de potássio e cálcio	54
Alguns Comentários sobre Equações	57
O Significado do Fenômeno Descrito	63
Referências Bibliográficas	65

A Troca Catiônica sob Abordagem Termodinâmica: Fatores Intervenientes e as Equações de Ação de Massas

Walder Antonio Gomes de Albuquerque Nunes

Resumo

Este trabalho teve por objetivo esclarecer e sistematizar conhecimentos acerca dos fenômenos da troca de cátions no ambiente do solo, sob a ótica das teorias da dupla camada difusa (DCD) e da Termodinâmica, mostrando as inter-relações dessas teorias. Para se atingir esse objetivo, fez-se uma revisão sobre a teoria da dupla camada difusa, sob uma perspectiva histórica e matemática. Conceitos da Termodinâmica foram lembrados para fornecer a base sobre a qual foram enunciadas algumas das equações que tentam descrever o complexo fenômeno da troca catiônica. Essas equações foram comentadas e analisadas segundo seu grau de adequabilidade na ciência dos solos.

Termos para indexação: solos - troca catiônica; solos - dupla camada difusa; solos - termodinâmica; solos - equações de troca.

Abstract

This work aimed at elucidating and organizing the knowledge about cation exchange phenomena in soil environment, with focus on double diffuse layer and thermodynamics theory, by showing the interplay between them. To achieve this goal, a review about these theories was carried out, trying to describe the complex phenomena using mathematical models. Some models are presented and we briefly discuss their feasible application in soil science.

Index terms: soils - cation exchange; soil - double diffuse layer; soil - thermodynamic; soil - exchange equations.

Introdução

A troca de cátions no ambiente do solo é, provavelmente, um dos fenômenos mais importantes na definição e, especialmente, para a manutenção da vida na forma que a conhecemos sobre a Terra. É através desse processo que os elementos oriundos do intemperismo químico de minerais primários e secundários, além dos adicionados via adubação, são retidos temporariamente no solo, podendo ser incorporados à cadeia trófica ou serem lixiviados e continuarem no ciclo geoquímico.

Durante o tempo de residência no solo os elementos estão sujeitos a um equilíbrio dinâmico entre a adsorção aos colóides e a solubilização na solução do solo, regido por regras que variam em função dos íons envolvidos, das partículas coloidais e do ambiente do entorno dessas partículas, obedecendo, em última análise, às Leis da Termodinâmica.

Em que pese a aparente aridez dos conceitos da Termodinâmica, necessário se faz avançar além das simplificações que entendem o processo de troca iônica, mais especificamente a troca catiônica, como meramente mecânico. Dessa forma, esta revisão pretende subsidiar a compreensão dos fenômenos de troca catiônica, baseada em processos que acontecem em nível microscópico e em obediência às Leis da Termodinâmica. Para tal, alguns conceitos importantes são apresentados de modo a permitir um acúmulo gradual de ferramentas que permita ter uma visão geral do fenômeno em estudo.

A Dupla Camada Difusa

Todos os estudos relativos à movimentação e troca de íons no solo dependem da compreensão de como se dá a distribuição das cargas nas superfícies dos colóides e como essas cargas influenciam o seu entorno.

Segundo Zhang (1997), o termo "dupla camada elétrica" foi inicialmente introduzido por Helmholtz. Este considerou que a estrutura da dupla camada elétrica seria análoga àquela de placas paralelas de capacitores, em que o potencial variaria linearmente com a distância, levando à formação de duas camadas com iguais quantidades de cargas, porém com sinais opostos. A esse par de camadas carregadas deu-se o nome "dupla camada elétrica", constituindo-se num microscópico sistema carregado, presente na interface entre duas fases, a sólida e a líquida. O potencial elétrico pode variar a diferentes posições dentro do sistema, mas o sistema como um todo é eletricamente neutro (Helmholtz, 1853, 1879).

Entretanto, a teoria de Helmholtz era apenas uma descrição simplificada da dupla camada elétrica e, já no princípio do século XX, Gouy (1910) e Chapman (1913) propuseram, independentemente, equações descrevendo a distribuição iônica numa camada difusa formada a partir de uma superfície planar eletricamente carregada. Esta teoria tornou-se a base de uma variedade de outras teorias sobre duplas camadas elétricas e foi introduzida inicialmente no contexto da ciência do solo por Schofield (Bolt, 1979).

A teoria da dupla camada difusa (DCD), proposta por Gouy-Chapman, assume alguns pressupostos:

- 1) as superfícies carregadas são planos dimensionalmente infinitos com cargas elétricas uniformemente distribuídas;
- 2) os íons são cargas pontuais (de dimensões desprezíveis) e interagem eletrostaticamente com a superfície;

- 3) o solvente é uma substância sem estrutura, contínuo e uniforme;
- 4) a equação de Poisson pode ser utilizada como equação eletrostática básica para descrever o sistema da dupla camada como um todo:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \cdot D} \dots\dots\dots (1)$$

onde:

- ∇ é o operador "Nabla", usado para descrever gradientes;
- ψ é o potencial da dupla camada (Volts);
- ρ é a densidade de carga volumétrica, que incorpora a dimensão espacial (Coul m⁻³);
- ϵ_0 é a permissividade no vácuo (Coul V⁻¹ m⁻¹);
- D é a constante dielétrica do meio ($D = \epsilon / \epsilon_0$), adimensional.

Assim, vê-se que o potencial da dupla camada depende essencialmente da densidade de cargas em torno da partícula eletricamente carregada.

- 5) desde que os íons na dupla camada também são afetados por seu movimento termal, sua distribuição segue a equação de Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 \cdot \exp(-z_i \cdot e \cdot \psi / k \cdot T) \dots\dots\dots (2)$$

onde:

- n_i é a quantidade de íons da espécie iônica i por unidade de volume da dupla camada;
- n_i^0 é a quantidade de íons da espécie iônica i por unidade de volume da solução do solo;
- z_i é a valência do íon i em questão, adimensional;
- e é a carga de um elétron ($-1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs);
- ψ é o potencial da dupla camada (Volts);
- k é a constante de Boltzmann ($1,3806503 \times 10^{-23}$ J K⁻¹) e

■ T é a temperatura absoluta (K).

Depreende-se, da equação acima, que maiores concentrações de *contra-íons*⁽¹⁾ na dupla camada são encontradas junto a partículas com maior número de cargas (maior potencial elétrico), com predomínio de íons de maior valência. Percebe-se, ainda, que aumentos da quantidade de contra-íons na solução do solo favorecem o aumento da densidade de cargas da dupla camada, ao passo que temperaturas mais elevadas diminuem a densidade, por causa da maior agitação dos íons (Bolt, 1979).

A partir das cinco suposições acima, a equação básica para descrever a dupla camada difusa (ou a equação de Gouy-Chapman) pôde ser obtida:

$$2 \frac{d^2}{dx^2} = \frac{1}{D} \sum_i n_i^0 \cdot z_i \cdot e \cdot \exp(-z_i \cdot e \cdot \psi / k \cdot T) \dots \dots \dots (3)$$

Embora as equações anteriores não relacionem nem o potencial nem a densidade de cargas com a distância a partir da partícula eletricamente carregada, Zhang (1997), resumizando parte da teoria de Gouy-Chapman, apresenta que:

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp(-\kappa \cdot x) \dots \dots \dots (4)$$

onde:

- ψ_0 é o potencial a uma distância x da partícula eletricamente carregada;
- κ é o chamado "Parâmetro Debye-Hückel", cujo recíproco tem o significado físico de representar a espessura da dupla camada. O valor de κ é dado por:

⁽¹⁾O termo *contra-ion* é utilizado para designar os íons de carga oposta à da partícula eletricamente carregada.

$$\sqrt{\frac{e^2 \cdot n_i^o \cdot z_i^2}{k.T}} \dots\dots\dots (5)$$

Na equação 5 percebe-se que $\phi = f(l^{1/2})$, onde l é a força iônica da solução do solo. Assim, a partir das equações 4 e 5, depreende-se que o potencial é inversamente proporcional à distância a partir da partícula eletricamente carregada e da força iônica da solução.

No entanto, experimentos posteriores mostraram que as pressuposições de número 2 e 3 assumidas por Gouy e Chapman não poderiam ser sustentadas. Por essa razão, Stern (1924) lançou uma outra teoria, que levou seu nome. Os íons distribuídos na dupla camada passaram a ser divididos em duas subcamadas, sendo que a camada mais próxima da superfície eletricamente carregada é semelhante à camada de Helmholtz e passou a ser chamada "camada de Stern". Esta camada, cujos íons são adsorvidos eletrostaticamente à superfície da fase sólida (freqüentemente em formato bidimensional ou laminar), tem sua espessura determinada pelo *raio geométrico*⁽²⁾ desses íons (McQuarrie & Simon, 1997). A camada mais externa é a camada difusa, tridimensionalmente distribuída em torno da partícula, semelhante à de Gouy-Chapman, cuja distribuição de potencial e íons obedece à equação de Gouy-Chapman (Arnold, 1978; Talibudeen, 1981).

Posteriormente, Grahame (1947) subdividiu a camada de Stern, propondo a existência de uma camada mais interna, composta por íons desidratados especificamente adsorvidos à superfície sólida, e uma segunda camada composta por íons hidratados, sendo que a camada difusa continuaria a existir.

As modificações introduzidas por Stern (1924) e Grahame (1947) podiam explicar alguns fenômenos que a teoria de Gouy-Chapman

⁽²⁾Veja que, até então, os íons não tinham o seu "tamanho" levado em conta (eram considerados pontuais), o que, em teoria, permitiria uma concentração infinita nas proximidades das partículas eletricamente carregadas, de forma a neutralizá-las, fato que se revela inconsistente com as observações.

não conseguia, como a mudança no sinal do potencial eletrocinético, e promoviam uma descrição mais razoável e completa da estrutura e natureza da dupla camada elétrica, tornando-se generalizadamente aceitas.

Apesar da complexidade crescente nas teorias de Stern e Grahame, tem-se que os modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman podem ser entendidos como simplificações desse modelo mais complexo e são úteis em situações particulares: quando a concentração de contra-íons do meio (solução do solo) é muito alta, os modelos de Stern e Grahame fornecem resultados muito próximos aos de Helmholtz; por outro lado, para soluções muito diluídas o modelo de Gouy-Chapman se aproxima desses modelos mais complexos.

Segundo Levine (1995), entende-se que os contra-íons de uma solução próxima de uma partícula eletricamente carregada estão sujeitos a duas tendências opostas, quais sejam: 1) eles são atraídos em direção à partícula por efeito do campo elétrico (tendência à adsorção); 2) eles tendem a se distribuir homogeneamente, por difusão, na solução. Em termos gerais, pode-se admitir que a distribuição dos íons tende a levar a um estado intermediário entre a mínima energia e a máxima entropia (respectivamente condições a e b, conforme mostrado esquematicamente na Fig. 1). A máxima entropia, neste contexto, implica no desaparecimento de gradientes de concentração dos contra-íons, sem qualquer acúmulo. A distribuição resultante no equilíbrio corresponde ao estado de mínima "energia livre" do sistema, com uma zona de acumulação difusa (condição c na figura 1), muito parecida com a distribuição de moléculas de gás na atmosfera terrestre⁽³⁾.

Apesar de matematicamente estabelecidas, as características que definem a dupla camada difusa nem sempre são fáceis de serem

⁽³⁾Para melhor compreensão desses conceitos da Termodinâmica, vide o item "Abordagem Termodinâmica".

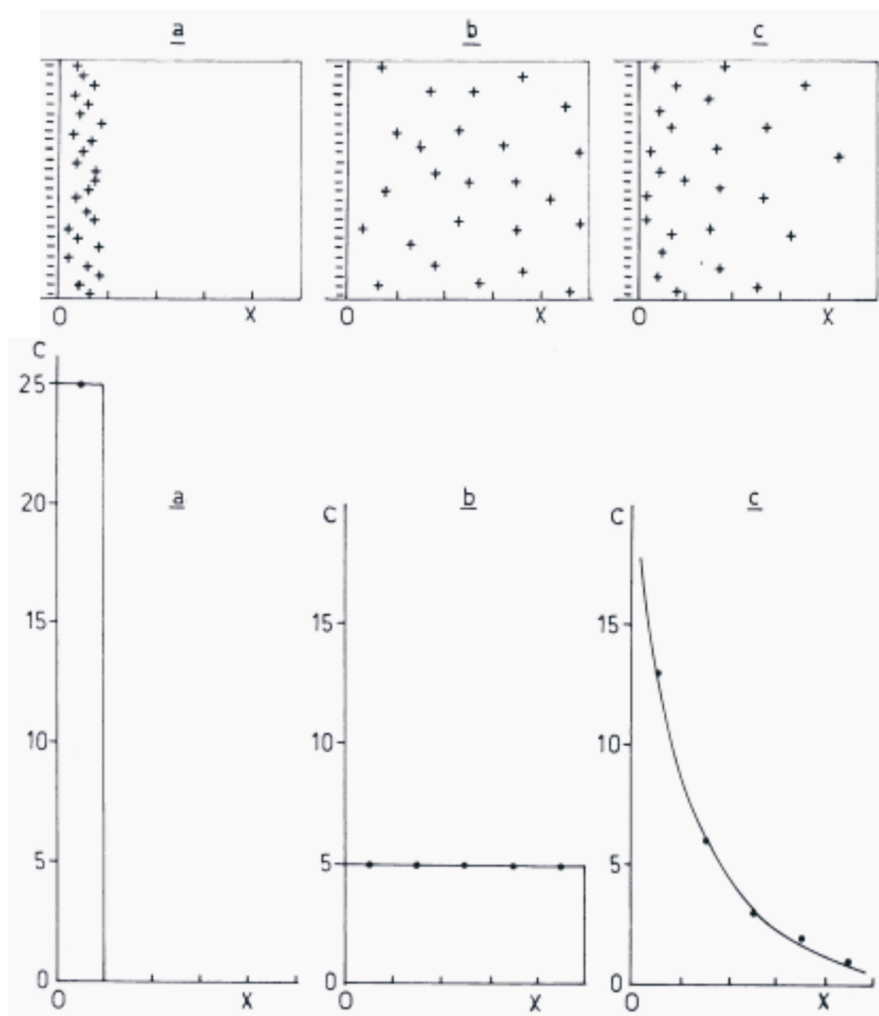


Fig. 1. Ilustração da distribuição e concentração de contra-íons na dupla camada. Situação de mínima energia segundo modelo de Helmholtz (a); situação de máxima entropia segundo modelo de Gouy-Chapman (b) e situação de mínima energia livre, esta última sendo a a distribuição real, segundo modelo de Stern (c).

Fonte: adaptado de Bolt (1978).

medidas diretamente, razão pela qual se faz uso de medidas indiretas, como aquelas relacionadas aos fenômenos eletrocinéticos.

Fenômenos eletrocinéticos referem-se àqueles fenômenos físicos que ocorrem na interface de contato entre duas fases quando elas sofrem um movimento relativo. Tais fenômenos ocorrem quando uma das fases movimenta-se em relação à outra, seja sob a ação de um campo elétrico aplicado externamente, ou sob a ação de uma força mecânica (Levine, 1995). Quatro tipos de fenômenos eletrocinéticos podem ser observados:

- 1) eletroforese: a fase líquida permanece estática, enquanto a fase sólida migra quando afetada por um campo elétrico;
- 2) eletro-osmose: a fase sólida permanece estática e a líquida move-se sob a influência de um campo elétrico;
- 3) potencial de fluxo: é a diferença de potencial que ocorre entre as duas extremidades de um sólido quando a fase líquida passa por ele;
- 4) potencial de sedimentação: é a diferença de potencial produzida entre a parte superior e inferior de um líquido quando partículas sólidas "afundam" por causa da força gravitacional.

Para se estudar a dupla camada difusa (DCD) a partir de fenômenos eletrocinéticos é necessária a introdução dos conceitos de "plano ou superfície de cisalhamento" e do "potencial eletrocinético" (também chamado potencial zeta - ζ). A superfície de cisalhamento é uma superfície imaginária dentro da DCD e localiza-se mais próxima da superfície sólida, delimitando uma região que permanece em estado relativamente estático em relação à partícula eletricamente carregada, cuja espessura é de dimensões moleculares. Entende-se que o plano de cisalhamento localiza-se próximo à interface entre a camada de Stern (onde os contra-íons estão localizados nas proximidades da partícula eletricamente carregada) e a camada difusa, sendo que o potencial existente ao longo desse plano é chamado de potencial zeta. Quando ocorrem

fenômenos eletrocinéticos a fase sólida e sua vizinhança líquida delimitada pelo plano de cisalhamento movem-se em relação à fase líquida externa.

Para efeito de química coloidal, tem-se que o valor do potencial eletrocinético (zeta) é aproximadamente igual ao potencial da camada de Stern, dando um significado físico mais claro a este último. Desse modo, a introdução dos conceitos de potencial eletrocinético (zeta) e da superfície de cisalhamento fornece uma abordagem experimental efetiva para se estudar a estrutura e as propriedades da dupla camada, existindo relações quantitativas entre o potencial zeta e a mobilidade eletroforética das partículas eletricamente carregadas.

Abordagem Termodinâmica

Conceitos básicos

Sob o ponto de vista termodinâmico, o solo é constituído por matéria sólida, líquida e gasosa, sendo também um repositório de campos eletromagnético e gravitacional. Essas características, além da superfície que delimita uma região do espaço preenchida pelo solo, definem o "sistema termodinâmico do solo" (Sposito, 1981).

Um sistema termodinâmico de solo é estudado por meio de informações sobre suas propriedades as quais, por sua vez, são conceitos que podem ser associados com magnitudes numéricas obtidas em experimentos. As propriedades de um sistema termodinâmico do solo referem-se, por definição, a uma região macroscópica do espaço e não dependem do histórico prévio do sistema para serem medidas ou interpretadas. De acordo com Sposito (1981), isso é importante para se entender que as propriedades termodinâmicas constituem apenas uma parte das propriedades de um solo. Aquelas propriedades do solo que descrevem fenômenos na escala molecular ou aquelas que se relacionam diretamente ao efeito do tempo não são tratadas pela termodinâmica. Assim, nem a concentração de prótons, ou o potencial elétrico num ponto a poucos nanômetros distante da superfície de um colóide de solo suspenso em água, nem o tempo durante o qual um solo foi intemperizado ou mesmo o número de ocasiões que um solo foi submetido a percolações, são propriedades de um sistema termodinâmico de solo, daqui em diante tratado apenas como "solo".

Propriedade de um sistema é qualquer característica avaliável do mesmo, cujo valor depende de suas condições. O conjunto de propriedades define o estado termodinâmico do sistema. Às vezes as propriedades termodinâmicas fundamentais são denominadas

de coordenadas termodinâmicas e a partir delas várias outras podem ser deduzidas. As propriedades são internas, intrínsecas ao sistema, ou externas, aquelas que dependem do movimento ou da posição relativa do sistema. As propriedades do sistema são também comumente referidas como variáveis de estado ou funções de estado, podendo ser extensivas, quando dependem da massa do sistema, ou intensivas, quando não dependem da massa.

Segundo Reid (1990), as propriedades termodinâmicas do solo podem ser arbitrariamente divididas em "fundamentais" e "derivadas". As propriedades fundamentais podem, juntas, fornecer uma completa descrição termodinâmica de um solo, e podendo variar independentemente; por isso são chamadas "variáveis independentes de estado".

As propriedades de um solo, a despeito de serem fundamentais ou não, cujos valores numéricos dependerem da quantidade de matéria no solo (por exemplo, volume e entropia), são chamadas "extensivas". As propriedades que não dependem da quantidade de matéria (por exemplo, pressão, densidade e temperatura) são chamadas "intensivas". As propriedades intensivas de um solo são variáveis matemáticas de campo, ou seja, seus valores estão associados a pontos no espaço localizados no solo.

Segundo Castellan (1996), as variáveis de estado termodinâmicas do solo são:

1. **Temperatura (T):** é o critério para equilíbrio com respeito à transferência de energia térmica. É medida na escala Kelvin em unidades de grau Kelvin (K). É uma propriedade intensiva do solo.

2. **Entropia⁽⁴⁾ (S):** é o principal critério para o equilíbrio termodinâmico. É uma propriedade extensiva do solo, medida em unidades de joules por Kelvin (J K^{-1}).
3. **Pressão (P):** é o critério usado para equilíbrio mecânico e refere-se sempre à força por unidade de área exercida sobre a parede termodinâmica que limita o solo. A pressão é uma propriedade intensiva medida em newtons por metro quadrado (N m^{-2}).
4. **Volume (V):** variável extensiva que descreve a extensão espacial de um solo que está sujeita a transferência de energia mecânica, medida em unidades de metros cúbicos (m^3).
5. **Potencial químico (μ):** é uma propriedade intensiva utilizada como critério para equilíbrio com respeito à transferência de matéria. Cada componente do solo possui um potencial químico que determina a propensão relativa desse componente em ser transferido de uma fase para outra ou de ser transformado em um outro composto químico completamente diferente. Assim como a energia térmica é transferida de regiões de alta temperatura para as de baixa temperatura, a matéria é transferida de fases ou substâncias de alto potencial químico para fases ou substâncias de baixo potencial. É medido em unidades de joules por kilograma (J kg^{-1}).
6. **Massa (m):** é a variável extensiva de composição de um dado componente do solo. A quantidade de cada componente é medida em unidades de kilogramas (kg). Muitas vezes a massa

⁽⁴⁾O conceito de entropia decorre da segunda Lei da Termodinâmica, segundo a qual a tendência natural de dissipação de energia em um sistema nunca decresce. Numa interpretação microscópica, a entropia é a medida da desordem associada ao sistema em nível atômico. Por exemplo, quando todo o resto é mantido constante, a entropia de uma substância cristalina é menor que a de uma substância líquida, por que os átomos estão arranjados de uma forma altamente ordenada no cristal, enquanto existe uma considerável desordem no líquido. Se o sistema não estiver em equilíbrio, as mudanças ocorrem naturalmente no sentido de aumentar a entropia. Dessa forma, a vida vai contra essa tendência, pois ela implica em ordenamento de átomos e moléculas para formar tecidos e órgãos. Quando a entropia de um sistema isolado atinge seu máximo ele é dito em equilíbrio, dentro daquelas condições dadas. (Waser, 1966).

de um componente pode ser substituída por uma variável secundária, o número molar (n).

Se qualquer umas das propriedades intensivas de um sistema varia entre dois pontos (na escala macroscópica), diz-se que ele é heterogêneo. Os solos são sistemas invariavelmente heterogêneos, embora em algumas situações especiais possam ser tratados como homogêneos, de modo a facilitar estudos termodinâmicos (Sposito, 1981).

A composição de um solo é especificada em termos de seus componentes. Todos os solos apresentam componentes químicos, os quais são definidos como substâncias de composição química fixa, cujas quantidades podem variar independentemente no solo. Por exemplo, um solo "sintético" constituído por água, NaCl, CaCl_2 , Na-montmorillonita e Ca-montmorillonita contém quatro componentes, que são a água e mais três das quatro outras substâncias sólidas mencionadas. Não são considerados cinco componentes pelo fato de não ser possível variar independentemente as quantidades dos quatro componentes sólidos, pois uma reação de troca os "amarra"⁽⁵⁾ (Sposito, 1981).

Uma porção homogênea de um solo que possui composição variável é chamada "solução". Então, as porções gasosas, líquidas e sólidas de um solo podem ser soluções. As soluções são casos especiais de "fases", que são substâncias puras, ou misturas de substâncias puras, nas quais as propriedades intensivas não variam com a posição.

A "parede termodinâmica" que envolve e delimita um solo é uma parte muito importante do sistema. Se esse limite permite a livre transferência de matéria e energia térmica entrando ou saindo, o sistema é dito "aberto" e a parede é chamada "diatermal" e "permeável". Se apenas alguns tipos de matéria podem ser transferidos entre o meio interno e externo, a parede é chamada

⁽⁵⁾ Temos aqui um conceito semelhante ao de "Grau de liberdade" da estatística.

"semipermeável". Se a parede permite apenas a transferência de energia térmica ela é chamada diathermal e o sistema solo é um "sistema fechado". Finalmente, se a parede não permite transferência nem de matéria nem de energia térmica, o sistema é chamado "adiabático". Note-se que a energia mecânica ou a energia associada aos campos gravitacional e eletromagnético podem ser transferidas através das paredes termodinâmicas (Sposito, 1981).

Potenciais termodinâmicos

Os conceitos termodinâmicos de energia interna e entropia podem ser aplicados a solos sem restrições, segundo Sposito (1981).

Conforme McQuarrie & Simon (1997), a energia de um sistema é a energia de suas moléculas. A Primeira Lei da Termodinâmica afirma que a qualquer sistema pode ser designada uma quantidade de energia que permanece constante quando o sistema é isolado. Somente quando calor é transferido para dentro ou fora do sistema, ou algum trabalho é feito sobre ou a partir desse sistema, é que a energia do sistema muda, numa quantidade equivalente ao calor ou trabalho envolvido. O valor verdadeiro da energia interna de um sistema é desconhecido, mas sempre é possível e útil se conhecer as variações da energia interna, que são facilmente mensuráveis (Klotz & Rosenberg, 1994).

De acordo com a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica, a energia interna de um solo é expressa como função da entropia (S), volume (V) e composição {m_{ia}}, onde *i* designa o "i-ésimo" componente e *a* designa a fase:

$$U = U(S,V,\{m_i\}) \dots\dots\dots (6)$$

A equação 6 é conhecida como a relação termodinâmica fundamental para um solo por que os estados de equilíbrio do sistema são caracterizados completamente. Algumas relações fundamentais podem ser desenvolvidas por processos infinitesimais, cuja descrição completa está contida na forma diferencial da equação:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i \dots\dots\dots (7)$$

Nessa equação, assume-se que todas as fases no solo estão à mesma temperatura e sob a mesma pressão. A interpretação matemática da equação 7 em termos da teoria dos diferenciais exatos produz duas informações úteis sobre os coeficientes T , P e μ_i . Primeiramente, cada uma dessas variáveis intensivas pode ser escrita como uma derivada parcial:

$$T = (U/S)_{V,\{m_i\}} \quad P = (U/V)_{S,\{m_i\}} \quad \mu_i = (U/m_i)_{S,V,\{m_j\}} \quad (8)$$

onde entende-se que $m_{j\neq i} = m_i$. As relações da equação 8 demonstram o fato geral que as propriedades intensivas são derivadas parciais de uma propriedade extensiva.

A segunda decorrência da equação 7 é que cada um dos coeficientes T , P e μ_i são funções de todas as outras variáveis independentes de estado:

$$T = T(S, V, \{m_i\}) \quad P = P(S, V, \{m_i\}) \quad \mu_i = \mu_i(S, V, \{m_i\}) \dots\dots (9)$$

As relações englobadas na equação 9 são chamadas equações de estado. Se, por experimentação, todas as equações de estado puderem ser determinadas, a equação 7 pode ser integrada para um dado conjunto de estados e a equação 6 pode ser estabelecida.

Uma outra propriedade matemática da equação 6 é que uma operação conhecida como Transformação Parcial de Legendre

pode ser aplicada para criar um conjunto de funções chamadas "Potencial Termodinâmico", cujas três características fundamentais, segundo Klotz & Rosenberg (1994), são:

- 1) um potencial termodinâmico é uma quantidade extensiva que é equivalente, em todos os aspectos, à energia interna. O conhecimento dos potenciais termodinâmicos equivale a uma descrição termodinâmica completa do solo, sendo que cada potencial descreve o sistema sob diferentes aspectos;
- 2) cada potencial termodinâmico é determinado unicamente por variáveis de estado independentes escolhidas para descrever um solo. Uma vez escolhidas essas variáveis, a forma diferencial do potencial termodinâmico é determinada imediatamente e sem ambigüidade;
- 3) cada potencial termodinâmico tende, no estado de equilíbrio do solo, a minimizar o potencial termodinâmico total, mantidas constantes as variáveis intensivas das quais depende o referido potencial.

Escolhendo-se diferentes conjuntos de variáveis de estado, muitos potenciais termodinâmicos diferentes podem ser definidos por meio da Transformação Parcial de Legendre. Os três mais importantes no estudo de solos são a Entalpia⁽⁶⁾ (H), a energia de Helmholtz⁽⁷⁾ (A) e a energia de Gibbs⁽⁸⁾ (G). A variação de cada um desses potenciais implica na produção ou na aplicação de trabalho no solo (Klotz & Rosenberg, 1994).

Spanner (1964) apresenta uma analogia mecânica para facilitar o entendimento dos potenciais termodinâmicos, imaginando um corpo de massa m em equilíbrio causado por algumas forças, onde cada uma delas é aplicada em direção e intensidades diferentes, mas todas as três são necessárias para a manutenção do equilíbrio

⁽⁶⁾ A Entalpia é definida pelas variáveis de estado S , P e $\{m_i\}$.

⁽⁷⁾ A energia de Helmholtz é definida pelas variáveis de estado T , V e $\{m_i\}$.

⁽⁸⁾ A energia de Gibbs é definida pelas variáveis de estado T , P e $\{m_i\}$.

do sistema, caso as demais sejam mantidas (Fig. 2). De forma semelhante, um sistema termodinâmico é fruto do equilíbrio atingido em função da atuação de vários potenciais termodinâmicos, que atuam de forma diferenciada.

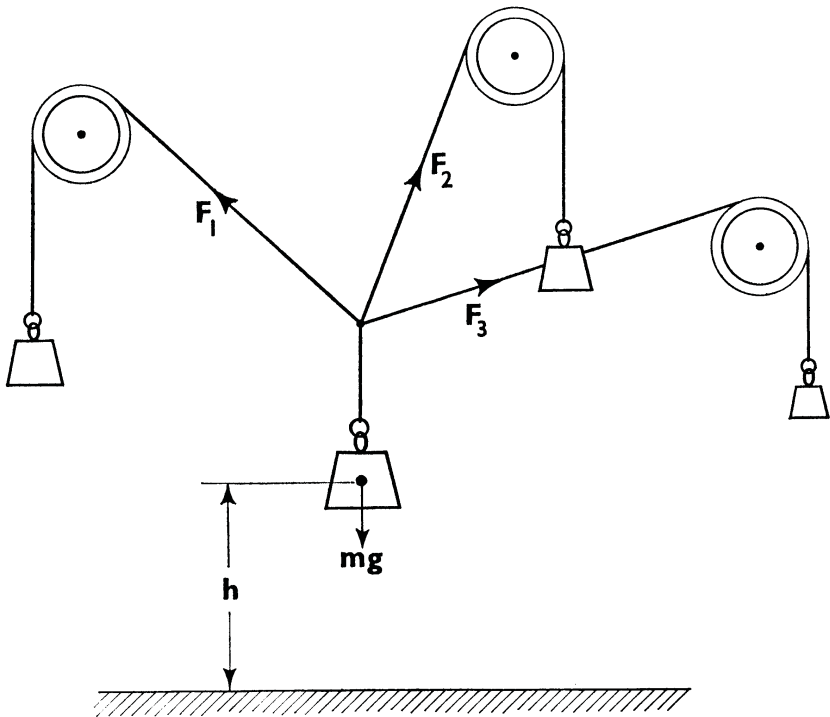


Fig. 2. Analogia mecânica para entendimento dos potenciais termodinâmicos.

Fonte: Spanner (1964).

A termodinâmica química das soluções do solo

As propriedades intensivas temperatura, pressão e potencial químico são usadas como os critérios de equilíbrio termal, mecânico e químico, respectivamente. Segundo a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica, as modificações espontâneas acontecem no solo de forma a reduzir o potencial termodinâmico.

Muitos experimentos desenhados para estudar processos químicos do solo controlam a temperatura e a pressão, de modo que sejam isotérmicos e isobáricos. Virtualmente, todas as reações químicas em solos são estudadas dessa forma e por essa razão as medidas dos potenciais químicos dos componentes do solo envolvem a designação prévia de um conjunto de "Estados-padrão".

No entanto, diferente da situação de T e P , não há um método termodinâmico para determinar valores absolutos de potencial químico (μ) de uma substância. Isso acontece porque o potencial químico representa uma propriedade química intrínseca que não pode ser caracterizada numa escala universal como a escala Kelvin para temperatura, que existe independentemente da natureza química das substâncias (Chagas, 1999). Ademais, ao potencial iônico não pode ser atribuído um valor zero para uma dada substância de forma inequívoca. Assim, foi necessário adotar uma definição convencional para o estado de uma substância no qual o potencial químico fosse considerado zero. Segundo essa definição, num dado valor de T e P (mantidos constantes), *o potencial químico de qualquer elemento químico em sua fase mais estável, sob as condições de estado-padrão, é, por convenção, igual a zero.*

Deve-se notar que a convenção acima não permite comparações de potenciais químicos entre os diferentes elementos, embora seja possível comparar estados diferentes do padrão para um mesmo elemento, assim como comparar potenciais químicos de diferentes compostos formados por elementos em comum (Chagas, 1999).

Solutos

A solução do solo, onde diversos íons estão presentes, é uma das formas de soluções eletrolíticas, que representam um problema especial em termodinâmica, pois, entre outras discrepâncias, elas não seguem a forma clássica da Lei de Henry (equação 10). Esse desvio está relacionado à tendência que os eletrólitos têm de se dissociar em espécies iônicas quando em água. Apesar das

dificuldades, é mais fácil descrever uma solução eletrolítica em termos termodinâmicos quando se assume explicitamente a dissociação do eletrólito em íons, ainda que as propriedades típicas dos íons em solução não constituam escopo da termodinâmica. Assim, a introdução dos componentes iônicos na descrição de uma solução é uma saída extra-termodinâmica que deve ser tratada com cuidado para evitar erros e inconsistências em manipulações matemáticas formais. No entanto, apesar de dificultar sobremaneira o tratamento termodinâmico do sistema solo, tenta-se sempre levar em conta a presença dos íons em solução. A dificuldade citada reside principalmente em:

- 1) no fato de haver forças interiônicas atuando na solução, o que vai contra uma das condições impostas na definição de Estado-Padrão de um soluto;
- 2) na impossibilidade de se determinar o potencial químico de um íon em solução, dado que para essa determinação deve-se variar a concentração do elemento em estudo, mantendo-se todos os outros solutos em concentrações inalteradas; como a eletroneutralidade da solução deve ser mantida, ao se alterar a concentração de um cátion, automaticamente haveria mudanças na concentração dos ânions, ferindo a condição acima.

Por convenção, os solutos de uma solução são todos os componentes que não o solvente. No caso de solutos em soluções gasosas, sólidas ou líquidas não-aquosas, o estado-padrão é aquele em que a substância aparece com fração molar unitária e a fugacidade⁽⁹⁾ é igual à da constante da Lei de Henry, numa certa temperatura (usualmente 298,15 K) e sob a pressão de 1 atm (101,325 kPa). A Lei de Henry para o soluto pode ser expressa como:

⁽⁹⁾ O conceito de fugacidade é melhor explicável quando se estuda uma mistura de gases, onde ela pode ser definida como uma medida da tendência que um gás tem de "escapar" de sua fonte. A fugacidade é medida em unidades de pressão e substitui o potencial químico em

$$f = k_H \cdot N \quad (N \downarrow 0) \dots\dots\dots (10)$$

onde f é a fugacidade do soluto, k_H é a constante da Lei de Henry e N é a fração molar.

No caso de um soluto em solução aquosa ou de um eletrólito em qualquer tipo de solução, uma variável de concentração é usualmente empregada para denotar o conteúdo do soluto, embora a fração molar também seja utilizada. Assim, a escala molal ou a molar são utilizadas, sendo a última apenas nos casos em que a temperatura é controlada para evitar variações de volume devido à dilatação:

$$m = n_{\text{solute}} / m_{\text{solvente}} \quad M = n_{\text{solute}} / V_{\text{solução}} \dots\dots\dots (11)$$

Com o uso da concentração molal, a Lei de Henry para um soluto em solução aquosa pode ser expressa por:

$$f = k_H' \cdot m^v \quad (m \downarrow 0) \dots\dots\dots (12)$$

onde v é igual a 1 para não-eletrólitos e $v = \nu_1 + \nu_2$ para eletrólitos do tipo $C_{\nu_1}A_{\nu_2}$.

O estado-padrão de um soluto em solução aquosa é o mesmo do soluto a 1 molal. Para um eletrólito, o estado-padrão é dado quando a molalidade iônica média (m) é unitária, dada pela expressão:

$$m = (\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu} \cdot m \dots\dots\dots (13)$$

Atividade termodinâmica e constante de equilíbrio

Com o estabelecimento de convenções para o Estado-padrão e para o valor de referência zero para os potenciais químicos, passa a ser possível desenvolver completamente a descrição termodinâmica de reações químicas. Assim tem-se que, de uma forma genérica:

$$^0 R.T. \ln f / f^0 \dots\dots\dots (14)$$

onde o sobrescrito ⁰ é uma designação convencional para o estado-padrão.

A equação 14 pode ser aplicada a qualquer substância, em qualquer fase e em qualquer tipo de mistura em equilíbrio. Ela expressa a idéia que o potencial químico de uma substância sempre pode ser escrito como sendo igual ao potencial químico do estado-padrão mais um termo logaritmo da razão entre as fugacidades. Por conveniência, a essa última relação é atribuído o símbolo "a", que é definido como sendo a atividade relativa, ou mais comumente, a atividade termodinâmica da substância:

$$a = f / f^0 \dots\dots\dots (15)$$

Essa atividade é adimensional e serve como medida do desvio do potencial químico de uma substância em relação ao seu potencial químico do estado-padrão. Combinando as duas últimas equações temos:

$$^0 R.T. \ln a \dots\dots\dots (16)$$

Por definição, a atividade de uma substância no estado-padrão é igual a 1, o que anula o segundo termo da equação 16.

Para uma reação em equilíbrio, num sistema fechado, com T e P fixos:

$$\sum_j \nu_j (A_j) = 0 \dots\dots\dots (17)$$

o que significa que o somatório dos potenciais químicos das substâncias A_j de uma reação em equilíbrio, ponderados por seus coeficientes estequiométricos ν_j é nulo.

A afirmação acima é decorrência direta da Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica e equivale, em termos de variação da energia livre de Gibbs (G^0), a:

$$G^0 = R.T.\ln K \quad \dots\dots\dots(18)$$

onde $K = \prod_j a_j^{v_j(10)}$, sendo chamada de "constante de equilíbrio termodinâmico".

A principal utilidade de G^0 é para determinação da estabilidade de produtos em relação aos reagentes de uma reação química quando todos os compostos estão em seus estado-padrão, sendo que os produtos são mais estáveis que os reagentes se $G^0 < 0$. Nesse caso a reação ocorreria espontaneamente, pois obedece à tendência de abaixamento da energia livre.

A constante de equilíbrio, assim como a atividade, é um valor adimensional e assume duas formas principais: a constante de formação (K_f), que descreve a precipitação de um sólido a partir de uma solução aquosa, e a constante de equilíbrio de troca iônica (K_{ex}), que descreve uma reação de troca de íons.

Como exemplo da constante de formação, tome-se a reação de transformação de Aragonita em seu polimorfo, a calcita:



Os valores de μ^0 a 298,15 K e 1 atm são 1127,8 kJ mol⁻¹ e 1128,8 kJ mol⁻¹ para a aragonita e calcita, respectivamente. Tem-se que $G^0 = -1,0$ kJ mol⁻¹, indicando que nas condições dadas de T e P a calcita é mais estável que a aragonita. Se a temperatura e/ou a pressão forem alterados, é possível que a nova combinação de

⁽¹⁰⁾ O símbolo \prod_j indica um "produtório" de " j " fatores " a ".

valores leve a uma estabilidade que favoreça a aragonita em detrimento da calcita. Nessa reação a constante de formação é dada por:

$$K_f \frac{(CaCO_3(s))}{(CaCO_3(aq))} \dots\dots\dots (19)$$

onde os parênteses referem-se a atividade dos compostos.

Um exemplo do uso da K_{ex} pode ser visto com a reação de troca catiônica representada abaixo:



onde X refere-se a um equivalente da porção aniônica do trocador. A constante de equilíbrio para essa reação é:

$$K_{ex} \frac{(NaX)^2.(CaCO_3)}{(CaX_2).(Na_2CO_3)} \dots\dots\dots (21)$$

Equações semelhantes a esta podem ser aplicadas a solutos iônicos em soluções aquosas, desde que as atividades sejam corretamente calculadas, conforme a expressão:

$$(C_{v1}A_{v2}) \cdot (C^m)^{v1} \cdot (A^n)^{v2} = PAI \dots\dots\dots (22)$$

Conforme a equação 22, a atividade do eletrólito é igual ao Produto de Atividade Iônica (PAI), que é o produto ponderado das atividades iônicas individuais.

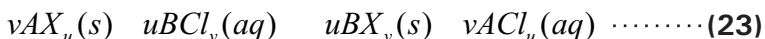
A equação 21, apresentada acima, é formalmente muito semelhante às equações propostas por diversos autores para explicar resultados experimentais acerca de equilíbrio em troca iônica em sistemas semelhantes a solo. As equações postuladas

por Gapon (1933), Vanselow (1932), Krishnamoorthy et al. (1948) e outros autores diferem apenas na tentativa de ajustar os modelos matemáticos ao fenômeno experimentalmente observado, que é condicionado por diversos fatores que fogem ao escopo da termodinâmica, em função das interferências causadas pelo fenômeno da adsorção eletrostática de cátions e seus modificadores.

A teoria termodinâmica da troca iônica

Apesar do termo "adsorção" ser freqüentemente utilizado na literatura que trata das reações de troca, deve-se enfatizar que não existe necessariamente uma relação entre os fenômenos de superfície e a teoria termodinâmica da troca iônica. Os desenvolvimentos teóricos da termodinâmica das reações de troca que envolvem os conceitos estritamente macroscópicos de atividade e coeficiente de atividade não requerem, em nenhum sentido, o conhecimento dos mecanismos que governam as reações de troca tradicionalmente chamados de "adsorção", conforme se entende em físico-química de solos.

Uma reação genérica que represente uma troca binária, estequiometricamente balanceada, pode ser representada por:



onde A^{u+} e B^{v+} são dois cátions que trocam posições em X^{-1} , que representa um equivalente do complexo de troca. O ânion que balanceia a carga catiônica na fase aquosa, Cl^- , é comumente utilizado em experimentos, mas poderia ser outro qualquer que não formasse par iônico com os cátions envolvidos.

A constante de equilíbrio que descreve a reação de troca acima é:

$$K_{ex} = \frac{(BX_v)^u \cdot (ACl_u)^v}{(AX_u)^v \cdot (BCl_v)^u} \dots\dots\dots (24)$$

A constante de equilíbrio K_{ex} apresentada na equação 24 é apropriada para caracterizar as reações de troca iônicas, desde que não apresentem efeitos de histerese.

A introdução da fração molar dos termos ligados ao trocador na equação acima leva a uma constante de equilíbrio condicional, freqüentemente chamada por "coeficiente de seletividade de Vanselow":

$$K_v = \frac{N_B^u \cdot (ACl_u)^v}{N_A^v \cdot (BCl_v)^u} \dots\dots\dots (25)$$

onde N_B é a fração molar de $BX_v(s)$ no trocador e N_A é a fração molar de $AX_u(s)$.

O coeficiente de seletividade de Vanselow está relacionado ao fator condicional de separação (cD), que indica quantitativamente a preferência do trocador pelo B^{v+} em relação ao A^{u+} .

$$^cD = \frac{N_B \cdot m_{ACl_u}}{N_A \cdot m_{BCl_v}} \cdot \frac{N_B \cdot m_A}{N_A \cdot m_B} \dots\dots\dots (26)$$

onde m denota molalidade. Se o cátion B^{v+} é preferido, então $^cD > 1$; se o cátion A^{u+} é o preferido, $^cD < 1$.

A relação entre o fator de separação condicional e o coeficiente de seletividade de Vanselow é bastante complicada e optou-se por omitir sua expressão mais genérica, mas para trocas homovalentes (quando $u = v$) é dada por:

$$K_v = [^cD]^u \dots\dots\dots (27)$$

Isotermas de trocas

Uma isoterma de troca é um gráfico que relaciona a fração equivalente de um íon trocável na fase trocadora versus sua fração equivalente na solução em equilíbrio, fixada a temperatura do

sistema em estudo. Os pontos ao longo da isoterma de troca podem ser utilizados para calcular o coeficiente de seletividade ou para confirmar a feição geral do processo de troca iônica. Para ajudar neste último objetivo, as isotermas podem ser classificadas de acordo com seu comportamento em baixas concentrações de íons em solução e adsorvidos. As quatro classes de isotermas mais comumente encontradas são ilustradas na Fig. 3.

A isoterma "S" é indicadora de um íon trocável cuja afinidade relativa pelo trocador não é muito grande. Este tipo de isoterma é possível quando os íons trocáveis encontram forte competição dos íons que eles deslocam, ou quando os íons trocáveis formam agrupamentos ao invés de difundir-se randomicamente.

Isotermas do tipo "L" indicam que o íon possui afinidade relativamente alta ao trocador. Este tipo de curva ocorre quando fatores como o número de sítios de troca disponíveis é tão importante quanto os efeitos diretos de competição. A isoterma do tipo "H" é um caso extremo do tipo "L", que reflete uma afinidade relativa muito alta em relação ao trocador por parte do íon.

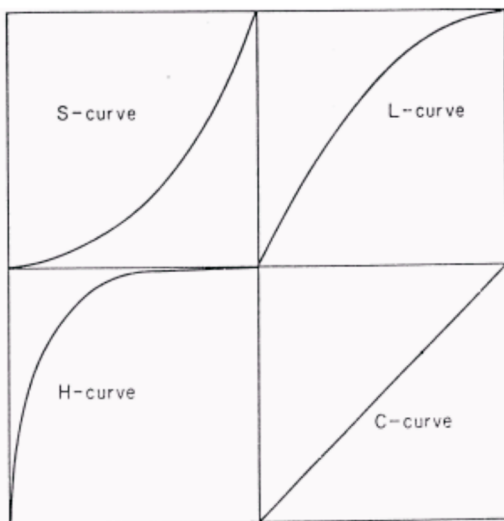


Fig. 3. Ilustração das quatro classes de isotermas de troca. Em cada gráfico a ordenada é a fração equivalente do cátion na fase trocável e a abscissa é a fração equivalente do cátion na solução.

Fonte: adaptado de Sposito (1981).

De forma diferente das demais, a isoterma tipo "C" é estritamente linear e denota uma competição muito pequena com o íon já presente no complexo de troca, cujas afinidades são muito semelhantes.

É importante entender que a forma da isoterma de troca depende do que ocorre na fase aquosa assim como na fase trocadora. Por exemplo, efeitos de diluição na solução aquosa podem, no caso de troca heterovalente, transformar uma isoterma tipo "L" em outra tipo "S", ou vice-versa (Fig. 4).

Na Fig. 4 percebe-se a diferença de comportamento do Na^+ e do Ca^{2+} frente às mudanças da solução em equilíbrio com a fase trocável. Enquanto a adsorção do Na^+ sofre drásticas reduções frente às diminuições da normalidade total (esquerda), o Ca^{2+} aumenta sua fração equivalente à medida que a normalidade total é diminuída.

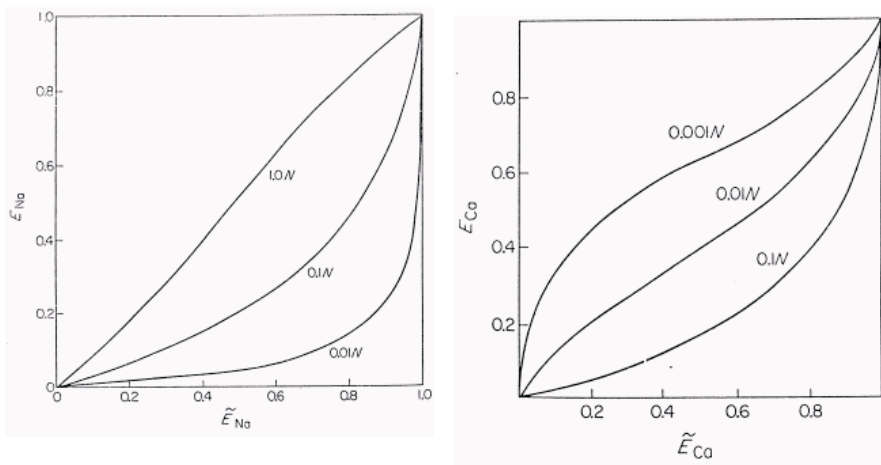


Fig. 4. Isotermas de troca para um sistema $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ em resina. A normalidade total na solução aquosa é um parâmetro fixo em cada curva. O símbolo \tilde{z} na abscissas representa a fração equivalente do cátion na solução, enquanto as ordenadas apresentam a fração equivalente adsorvida ou trocável.

Fonte: adaptado de Sposito (1981).

Esse comportamento diferenciado do Na^+ e do Ca^{2+} em relação à adsorção em meio aquoso diluído explica porquê o sódio é tão facilmente lixiviado dos solos em condições de drenagem desimpedida, sendo rara sua presença em solos intemperizados.

De modo análogo pode-se demonstrar comportamentos semelhantes de cátions divalentes em relação a cátions trivalentes, como o Fe^{3+} e Al^{3+} , o que justificaria o acúmulo residual destes últimos em solos altamente intemperizados.

Adsorção Eletrostática de Cátions

A adsorção de íons é uma consequência direta da presença de superfícies eletricamente carregadas em solos. Devido à característica anfotérica de alguns dos componentes de solos é possível encontrarmos fenômenos de adsorção de cátions e ânions, embora os primeiros sejam mais comuns. Geralmente, para muitos dos cátions comumente encontrados nos solos, a força de interação entre eles e as partículas de solo é de natureza eletrostática, embora possam existir fenômenos de adsorção específica (Wild, 1988).

De acordo com a definição da físico-química, a concentração de solutos junto às partículas é diferente daquela no interior da solução do solo. Se a concentração de soluto na superfície é maior que aquela da solução, o fenômeno é chamado de adsorção; caso contrário, chamamos de adsorção negativa. Em ciência do solo, por outro lado, a distribuição heterogênea de íons em sistemas coloidais é interpretada principalmente em termos das interações eletrostáticas que ocorrem entre as partículas coloidais do solo e a fase líquida. Sob o ponto de vista microscópico a adsorção é a diferença em concentração dos íons entre a superfície dos colóides do solo e a camada difusa. Na prática, no entanto, a adsorção é geralmente observada como a diferença na concentração de íons entre a dupla camada elétrica como um todo e a "solução livre" presente no solo (Ji & Li, 1997).

Segundo Atkins (1994), o solo, quando adsorve íons, comporta-se, de um certo modo, como um eletrólito fraco. O grau de dissociação, chamado "fração ativa" f , pode ser expresso pela relação entre a atividade a de uma dada espécie iônica dissociada do colóide do solo, medida com um eletrodo íon-seletivo, e a concentração C desses íons no sistema:

$$f = a/C \dots\dots\dots (28)$$

De acordo com a teoria dos eletrólitos fracos, o grau de dissociação decresce com o aumento da concentração.

Segundo Ji & Li (1997), quando cátions estão em equilíbrio de adsorção-dessorção com o solo, um parâmetro chamado "energia de ligação" (ΔF) pode ser usado para caracterizar a força de interação entre os cátions e o solo, sendo calculada pela equação:

$$F = R.T.\ln(C/a) = R.T.\ln(1/f) \dots\dots\dots (29)$$

onde C e a são a concentração e a atividade dos cátions na suspensão de solo, respectivamente.

Os solos invariavelmente apresentam cargas de superfície e, de acordo com o princípio da eletroneutralidade, elas devem ser equivalentes à quantidade de contra-íons adsorvidos na superfície dos colóides do solo, somados àqueles da camada difusa. A adsorção iônica é geralmente estudada forçando-se a troca com outros íons, o que pode trazer alguma fonte de erro, visto que a adsorção denota interações entre íons e a superfície dos colóides do solo, enquanto a troca iônica está relacionada às interações entre íons, fenômenos intrinsecamente diferentes, com grandes diferenças sob o ponto de vista termodinâmico (Koopal, 1992).

A energia livre de adsorção (G_{ads}) à superfície dos materiais adsorventes pode ser analisada em três porções distintas:

$$G_{ads} = G_{coul.} + G_{chem.} + G_{react.} \dots\dots\dots (30)$$

Nessa equação, $G_{coul.}$ refere-se às mudanças na energia livre causadas por interações eletrostáticas (ou Coulombianas) entre as cargas pontuais dos íons e o campo elétrico criado pela presença dos colóides eletricamente carregados. Assim, $G_{coul.}$ é a porção eletrostática da energia livre total de adsorção e independe das outras propriedades dos íons. $G_{chem.}$ denota as variações na energia livre causada por adsorção específica de íons na superfície do adsorvente, podendo seu valor numérico ser positivo, negativo ou

nulo. As forças de ligação relacionadas ao $G_{\text{chem.}}$ são determinadas pela natureza do adsorvente e das espécies iônicas, incluindo a força (número) de coordenação, as forças de van der Waals e a força de polarização. Se a $G_{\text{chem.}}$ for suficientemente alta ela pode sobrepor-se às forças eletrostáticas repulsivas e, então, íons podem adsorver-se a superfícies com cargas de mesmo sinal.

A $G_{\text{react.}}$ está relacionada ao tamanho e à "polarizabilidade" dos íons adsorvidos, assim como à estrutura da solução adjacente à superfície do adsorvente. Seu valor numérico pode ser positivo ou negativo. Ela difere da $G_{\text{chem.}}$ pelo fato de variar em função do potencial de superfície. Quando a superfície não apresenta carga elétrica este termo torna-se nulo (Ji & Li, 1997).

Apesar da arbitrariedade da distinção dos componentes da energia livre apresentada acima, este conceito freqüentemente concorda com resultados experimentais. Se determinado íon é adsorvido exclusivamente em superfícies carregadas com cargas opostas, o termo $G_{\text{chem.}}$ é muito pequeno e tais íons são chamados "inertes" ou "não-específicos". Quando a adsorção seletiva ocorre entre mais de uma espécie iônica de cargas de mesmo sinal, isto é, se a quantidade de íons adsorvidos não é proporcional à atividade relativa dessa espécie iônica na solução, e ao mesmo tempo essa espécie iônica só se adsorve em superfícies de carga oposta, isso significa que $G_{\text{react.}}$ é operativa. Quando os íons podem ser adsorvidos em superfícies sem carga ou com cargas de mesmo sinal, a $G_{\text{chem.}}$ ganha importância e nesse caso os íons são chamados "charging" íons.

Íons que podem transferir suas cargas elétricas para a superfície de adsorventes são de dois tipos. Se esses íons são componentes tanto da fase sólida quanto do solvente, tais como H^+ ou OH^- , eles são chamados "íons determinantes de potencial". Alguns outros íons, apesar de serem incapazes de entrar na estrutura do cristal, podem também afetar a carga de superfície dos adsorventes, sendo chamados de íons específicos.

Para um dado adsorvente negativamente carregado, o fator fundamental a afetar a adsorção eletrostática de cátions é a relação valência/tamanho do cátion, pois, de acordo com a lei de Coulomb, a força de atração é proporcional ao número de cargas elétricas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre a superfície do adsorvente e do centro do cátion. Desse modo, um cátion divalente é mais fortemente adsorvido que um cátion monovalente de mesmo tamanho.

Um fator complicador em sistemas aquosos é que os íons são hidratados, pois, devido à presença do dipolo nas moléculas de água, muitas delas se orientam em torno do íon. Uma parte dessas moléculas adjacente ao íon é ligada tão fortemente que elas podem mover-se com o íon. Desse modo, o íon, juntamente com uma porção de moléculas de água, pode ser considerado como uma unidade coesa. As moléculas de água dentro dessa região mais próxima ao íon compõem a "região primária". Uma outra porção de água, localizada fora do envelope de hidratação, é chamada de "região secundária" e é afetada simultaneamente pelas forças de orientação exercidas pelo íon e pela tendência de formação de uma estrutura em forma de rede apresentada pelas próprias moléculas de água. O volume total das regiões primária e secundária pode ser entendido como um volume no qual as moléculas de água são afetadas pelo íon central e o número de moléculas de água dentro desse volume é chamado número de hidratação do íon. Dependendo do método de determinação o número de hidratação varia grandemente, sendo relatados, para o Na^+ , por exemplo, valores de 1, 2, 2,5, 4,5, 6-7, 16,9, 44,5 e 71. Pela mesma razão, o raio efetivo de um íon hidratado pode diferir por um fator de dois, três ou mesmo mais.

A energia livre de hidratação de uma espécie iônica i é proporcional ao quadrado de sua valência (z_i) e inversamente proporcional ao dobro de seu raio (r_i). Então, a energia de hidratação de cátions divalentes, e especialmente dos trivalentes, é muito maior que dos monovalentes. Para cátions de mesma valência, aqueles que

possuem menor raio são mais hidratados e por isso possuem um maior raio hidratado. Quando cátions são eletrostaticamente adsorvidos por solos eletronegativos espera-se que a afinidade dos colóides por cátions de diferentes valências siga a ordem genérica $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$, conforme apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Raio (r), raio hidratado (r_h), "polarizabilidade" e energia de hidratação de cátions em relação à habilidade relativa de troca em NH_4 -esmectita.

Cátion	Raio (nm)	Raio hidratado (nm)	Polarizabilidade (cm^3)	Energia de hidratação ($kJ\ mol^{-1}$)	Troca relativa (%)
Li^+	0,076	0,382	0,03	503	32
Na^+	0,102	0,358	0,17	419	33
K^+	0,138	0,331	0,80	356	51
Rb^+	0,152	0,329	1,42	335	63
Cs^+	0,167	0,329	2,35	314	69
Mg^{2+}	0,072	0,428	0,10	1.802	69
Ca^{2+}	0,100	0,412	0,54	1.571	71
Sr^{2+}	0,118	0,412	0,87	1.425	74
Ba^{2+}	0,135	0,404	1,68	1.341	73
Al^{3+}	0,054	0,475		4.649	85
La^{3+}	0,103	0,452		3.268	86

Fonte: Adaptado de Ji & Li (1997).

Para solos de carga variável Ali-Haplic Acrisol e Rhodic Ferralsol, equivalentes aos nossos Latossolos Férricos com caráter álico e ácrico, observou-se que a ordem de afinidade foi $Na^+ < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Al^{3+}$, consistente com o ordenamento desses íons

seguindo a relação z^2/r , que é 2,2 , 10,3 , 12,5 e 43,6 $C^2 m^{-1} \times 10^{28}$, respectivamente (Ji & Li, 1997).

Solos expostos a soluções contendo iguais concentrações de cátions mono, di e trivalentes devem adsorver principalmente os cátions trivalentes. Para os cátions de mesma valência a força de adsorção deve ser determinada principalmente pelo raio hidratado dos íons (Tabela 1). Entretanto, o ordenamento da força de adsorção de vários cátions, obtida a partir de vários autores com diferentes materiais, é muito inconsistente. Quando cátions de diferentes valências são comparados o problema pode ser ainda mais complicado.

De forma a interpretar esses resultados inconsistentes várias proposições têm sido feitas, mas a mais adequada foi postulada por Eisenman, e aplicada em sistemas de colóides de solos por Juo & Barber e Yu, citados por Ji & Li (1997).

De acordo com essa teoria, a seletividade dos adsorventes aos cátions é determinada fundamentalmente pelo campo de força efetivo dos sítios de adsorção, além da energia de hidratação dos cátions. Sob condições ordinárias, a energia de hidratação desempenha um papel dominante, e assim o ordenamento dos íons em função de sua força de adsorção entre íons de mesma valência é consistente com a série liotrópica. Entretanto, se o campo de força próximo do sítio de adsorção é tão elevado a ponto de sobrepujar a energia de hidratação, esse íon pode ser parcial ou totalmente desidratado, e nesse caso o fator determinante na afinidade entre íons e superfícies adsorventes passa a ser o raio iônico ao invés do raio hidratado. Como resultado, a ordem da força relativa de adsorção pode apresentar variações sobre a série liotrópica.

Na perspectiva da química dos solos, a adsorção de cátions é importante para determinar sua biodisponibilidade para as plantas e o seu movimento através do solo. A biodisponibilidade de um elemento é determinada pela competição entre o sistema radicular das plantas, a solução do solo e a fase sólida do solo. Subestimar a

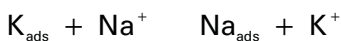
complexidade desse processo pode impedir o entendimento dos mecanismos das reações de absorção dos elementos pelas plantas.

Os estudos sobre seletividade de adsorção requerem que o trocador seja mantido em contato com o meio líquido. A princípio, após se atingir o equilíbrio, um meio de composição iônica heterogênea deveria conter quantidades equivalentes ao trocador. No entanto, este não é o comportamento normal, visto que o trocador apresenta preferência por determinados íons. A seletividade está relacionada com essa preferência e pode expressar esse fenômeno de forma quantitativa. Assim, se um trocador, com um cátion já adsorvido, está em contato com uma solução aquosa composta por diversos cátions, a preferência por um deles depende de suas energias livres de hidratação ou das energias eletrostáticas de interação. Dessa forma, baseado nos valores das energias livres de Gibbs, um processo de troca espontâneo em solos pode ser facilmente detectado (Critter & Airoidi, 2003).

Em trabalho que evidencia o potencial do uso das medidas termodinâmicas no estudo do comportamento de cátions, Agbenin & Raij (1999) mostraram que os valores mais baixos de E_a e G sugeriram disponibilização mais rápida de Ca, Mg e K de solos tropicais para resina, quando comparada a solos de ambientes temperados, provavelmente em função da preponderância, nos primeiros solos, de argilas de baixa atividade e sem sites de ligação específica nos espaços intercamadas.

Coefficiente de seletividade envolvendo duas espécies iônicas

Quando dois tipos de cátions estão presentes no sistema, o solo vai adsorvê-los em diferentes proporções. Tomando-se como exemplo a adsorção de sódio por um solo originalmente adsorvido com potássio:



onde K_{ads} e Na_{ads} são cátions adsorvidos e Na^+ e K^+ estão em solução. No equilíbrio, a seguinte relação é válida:

$$\frac{Na_{ads}}{K_{ads}} = k_s \cdot \frac{a_{Na}}{a_K} \dots\dots\dots (31)$$

Na equação 31, k_s é chamado coeficiente de seletividade ou constante de seletividade⁽¹¹⁾. Em princípio, esse índice poderia caracterizar a afinidade relativa de um solo com respeito às duas espécies catiônicas, mas na prática o valor numérico desse índice não deve ser considerado de forma irrestrita. A principal razão reside no fato desse coeficiente permanecer constante apenas dentro de uma limitada faixa de concentração, sob condições específicas, ainda que muitas tentativas de introdução de modificações tenham sido feitas no intuito de alargar a faixa de aplicação.

Aqui pode-se apontar algumas dificuldades. Na equação 31, a_{Na} e a_K são atividades de duas espécies iônicas na solução de equilíbrio. No entanto, as atividades de íons não são facilmente calculadas, especialmente em condições de alta força iônica, sendo ainda mais complexo quando se trata de duas ou mais espécies iônicas de diferentes valências. Uma outra dificuldade é o cálculo da atividade dos íons adsorvidos, pois não se reconhece com clareza o que seja isso. Por último, tem-se que um pré-requisito para a aplicação de equações semelhantes à equação 31 é que as propriedades do adsorvente não sejam afetadas pela adsorção, o que não pode ser assegurado em muitos casos, pois a adsorção pode modificar a carga superficial de colóides. Desse modo, tais equações são muito limitadas, tanto na teoria quanto na prática.

⁽¹¹⁾ A equação 25, apresentada quando se fez a discussão da troca iônica sob o ponto de vista termodinâmico, é um coeficiente de seletividade, que leva o nome de "coeficiente de seletividade de Vanselow".

Fatores que afetam a adsorção, com ênfase em solos de cargas variáveis

Cargas de superfície

A adsorção de cátions é diretamente controlada pela presença de cargas negativas expressas na superfície dos colóides, mas não necessariamente pela carga líquida negativa. Os solos podem adsorver cátions mesmo quando o pH está abaixo de seu PCZ, quando a carga líquida é positiva. Muitos solos apresentam cargas permanentes e para solos de cargas variáveis existe uma grande contribuição de cargas negativas variáveis, criadas nas porções periféricas dos componentes coloidais. Assim, todos os solos podem adsorver cátions, embora difiram muito nessa capacidade.

Ainda que exista uma relação muito próxima entre a quantidade de cátions adsorvidos e a superfície eletricamente carregada, para uma dada espécie iônica a quantidade adsorvida não é proporcional à quantidade de cargas, uma vez que quando esta é modificada, a composição da solução inevitavelmente se modifica, e então a competição com os outros íons pelos sítios na superfície dos colóides do solo e as interações desses íons com os já adsorvidos dificultam muito as previsões sobre o novo equilíbrio.

Os óxidos de ferro e a matéria orgânica são extremamente importantes na definição das propriedades elétricas de solos de cargas variáveis, típicos dos ambientes tropicais, complicando a relação entre adsorção iônica e classe de solo. Os óxidos causam decréscimo relativo na quantidade de sítios negativos para adsorção e, em condições ordinárias de pH, as cargas positivas neles geradas podem exercer uma ação repulsiva sobre os cátions. Se a concentração eletrolítica do solo é suficientemente alta a ponto de diminuir a camada difusa, os sítios de cargas negativas e positivas irão adsorver ou repelir os cátions de forma independente. Em caso contrário, quando a baixa concentração eletrolítica permite que as camadas difusas próximas a sítios de cargas positivas e negativas se sobreponham parcialmente, a quantidade

e a força de adsorção dos cátions podem decrescer. Ji & Li (1997) mostraram que valores absolutos de adsorção de Na^+ e K^+ aumentaram quando se procedeu a remoção parcial de óxidos de ferro em diversos solos de cargas variáveis.

pH

O pH do solo pode afetar a quantidade de cargas superficiais, pois para valores acima do ponto de carga zero (PCZ) há predomínio de cargas negativas e abaixo do PCZ predominam as cargas positivas. Em trabalho relatado por Ji & Li (1997), o decréscimo do pH fez diminuir a quantidade de K^+ adsorvido, especialmente na faixa de pH mais elevado. Na faixa de pH's mais baixos cresce a importância das cargas permanentes e esse efeito é menos evidente.

Em adição ao efeito sobre a quantidade de cargas superficiais, o pH pode afetar a forma de alguns cátions em solução. Com o pH suficientemente alto, todos os metais alcalino-terrosos podem estar na forma $\text{M}(\text{OH})^+$, podendo então ser adsorvidos como monovalentes. Esse efeito é ainda mais pronunciado para cátions trivalentes, conforme acontece na seqüência de polimerização do alumínio.

A baixos valores de pH acontece também a adsorção competitiva de íons H^+ e Al^{3+} . Numa solução 0,001M KCl a pH 3, a concentração de H^+ seria 0,001mol/L, correspondendo à concentração de potássio. Se a solução estiver em equilíbrio com o solo, os íons de H^+ e Al^{3+} , com alta energia de ligação, competem pelos sítios de adsorção com o potássio, resultando no decréscimo na adsorção deste último, efeito mais intenso em soluções diluídas.

Concentração de íons na solução

A quantidade de cátions adsorvidos por solos de cargas variáveis também está relacionada à concentração dos mesmos em solução.

A relação entre íons de potássio em solução e adsorvidos é discutida por Ji & Li (1997) e mostrada na Fig. 5a. A adsorção aumenta com o aumento da concentração de K^+ na solução de equilíbrio, especialmente na faixa mais diluída da curva. Para o Ferrali-Haplic Acrisol a adsorção aproxima-se do máximo quando todos os sítios já estão ocupados.

A Fig. 5b mostra a adsorção de sódio em condições semelhantes ao apresentado para o potássio. Entretanto, nos dois exemplos dados acima o ordenamento das quantidades de potássio e sódio adsorvidas pelos quatro solos parece estar inconsistente com as quantidades de cargas negativas apresentadas pelos solos. Na realidade a explicação para esse desvio está relacionada ao pH dos solos, mais baixo nos solos que adsorvem menos.

A análise da Fig. 5 (a e b) mostra que, em soluções diluídas, o efeito da concentração é mais evidente para o potássio que para o sódio. Percebe-se também que a quantidade de cátions adsorvidos pelos solos não é proporcional à concentração da solução nos referidos cátions, com taxas decrescentes à medida que se eleva a concentração. Essa tendência é ainda mais evidente quanto mais elevado for o pH, pois em pH's altos haverá menos cargas positivas (variáveis) para repelir os cátions e assim, as baixas concentrações em solução já são suficientemente altas para "empurrar" esses cátions para os sítios de adsorção.

Os estudos de adsorção em sistemas mono-iônicos, ainda que úteis na elucidação dos mecanismos parciais envolvidos na adsorção, são incompletos, pois os sistemas coloidais de solos apresentam sempre duas ou mais espécies catiônicas. Esses diferentes cátions são adsorvidos simultaneamente de maneira competitiva e a magnitude relativa da adsorção dessas espécies iônicas é determinada principalmente pela natureza dos íons mais relevantes.

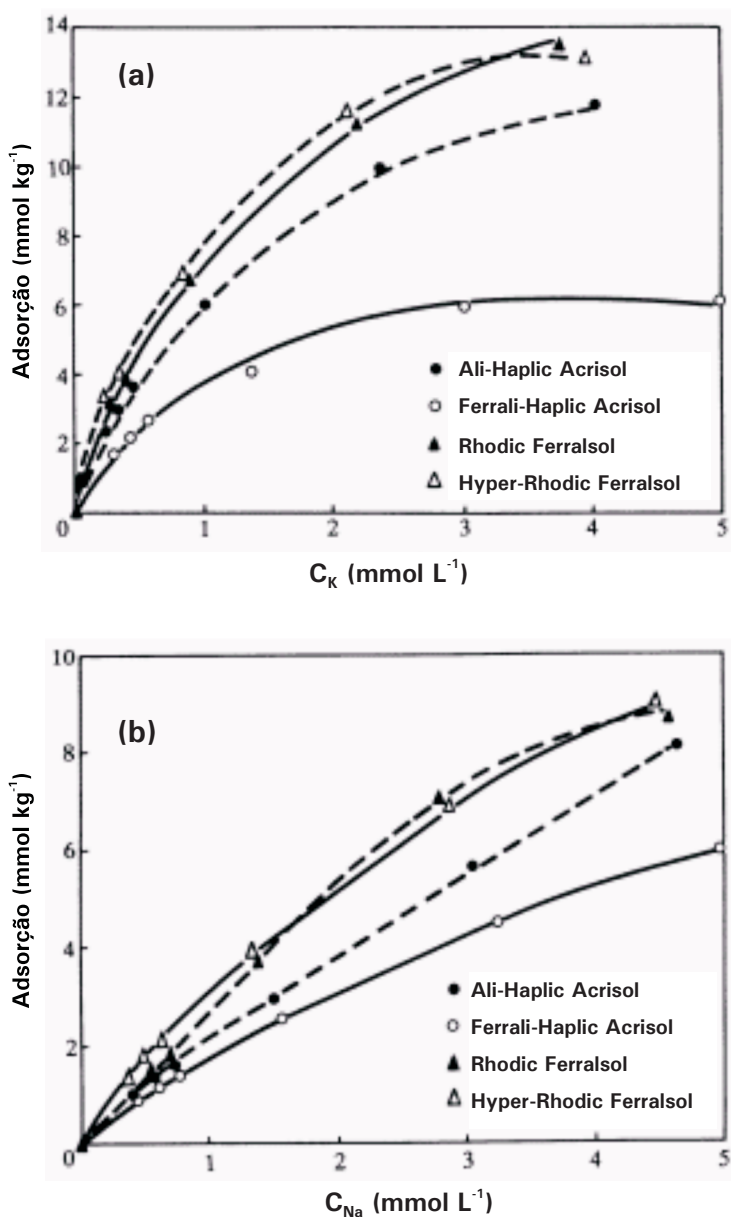


Fig. 5. Adsorção de potássio (a) e sódio (b) em relação às concentrações de equilíbrio em solução dos íons de potássio e sódio, respectivamente.

Fonte: adaptado de Ji & Li (1997).

Como exemplo, quando solos de cargas variáveis entraram em equilíbrio com soluções contendo iguais quantidades de íons de potássio e sódio, encontrou-se que a relação entre as atividades de íons remanescentes a_K/a_{Na} , determinadas por eletrodos seletivos, foi menor que a unidade em todas as faixas de concentração iniciais (Fig. 6a). Isso implica que, sob condições iniciais idênticas, a adsorção de potássio é sempre mais forte que o sódio (apresentado por Ji & Li, 1997).

Se no experimento acima as quantidades de potássio adsorvido são comparadas com as de sódio adsorvido (dados não apresentados), percebe-se que a presença de íons de sódio não afeta a adsorção do potássio, pois as quantidades adsorvidas deste íon nos sistemas mistos foram praticamente as mesmas que em sistemas mono-iônicos de potássio. Em contraste, a presença de potássio adsorvido causa um decréscimo drástico na adsorção de íons de sódio. Isso se deve à maior afinidade do K^+ pelos sítios de adsorção em relação ao Na^+ , o que torna-se mais evidente quanto maior a quantidade de cargas negativas. A Fig. 6b mostra esse efeito como resultado do aumento de pH, ocasionando maior exposição de cargas negativas e aumentando a proporção de K^+ adsorvido em relação ao Na^+ , evidenciado pela diminuição da relação a_K/a_{Na} remanescentes em solução.

Em solos que contêm grandes quantidades de óxidos de ferro e alumínio, marcadamente quando em pH abaixo do PCZ, a elevada quantidade de cargas positivas pode intensificar ainda mais a tendência de dessorção do sódio, somando-se ao efeito da adsorção preferencial do potássio. Isso explica a maior adsorção relativa de K^+ em relação ao Na^+ no Rhodic Ferralsol da Figura 6a. Assim, a seletividade de solos de carga variável aos íons de potássio e sódio difere de forma marcante, com a relação entre os coeficientes de seletividade sendo muito maior que 1,37, conforme sugeriram Heald et al., citados por Ji & Li (1997).

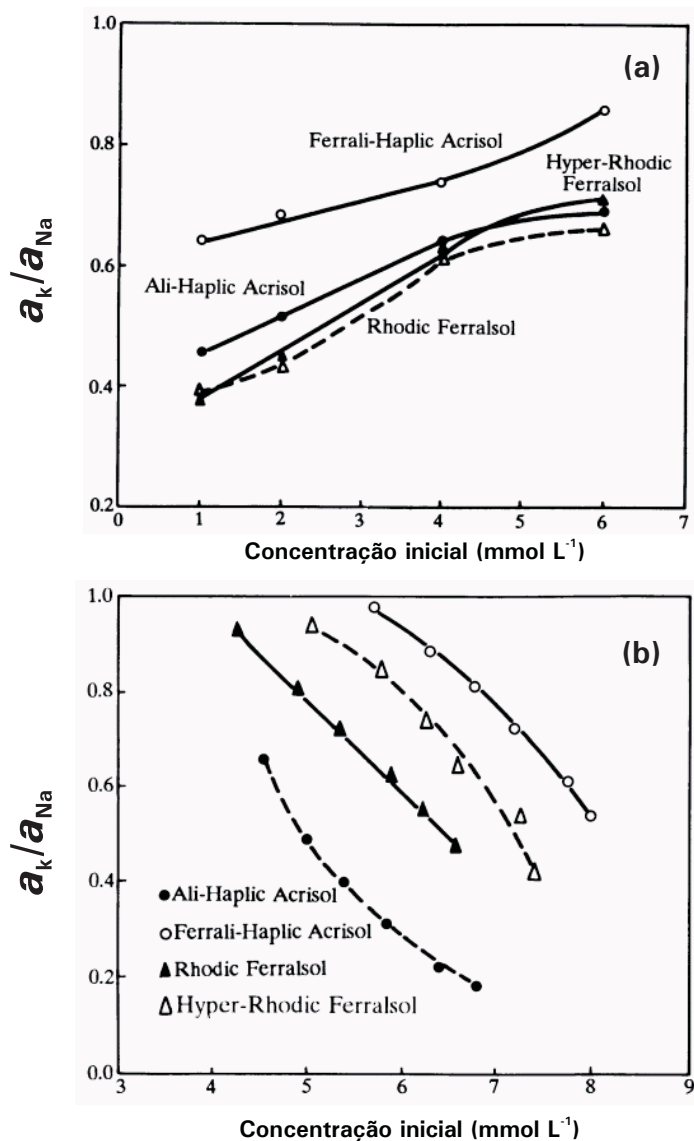


Fig. 6. Efeito da concentração inicial da solução (a) na relação entre as atividades a_K/a_{Na} na suspensão de solo após equilíbrio (C_K/C_{Na} na solução inicial é 1) e efeito do pH (b) sobre a relação entre as atividades a_K/a_{Na} na suspensão de solo após equilíbrio (concentrações iniciais de sódio e potássio de 1 mmol L⁻¹).

Fonte: adaptado de Ji & Li (1997).

Em resumo, tanto o abaixamento do pH, aumentando a adsorção negativa de Na^+ , quanto o seu aumento, favorecendo a maior competitividade do K^+ pelos sítios de adsorção levam a uma adsorção diferenciada entre o potássio e o sódio, em detrimento deste último. Há, portanto, uma estreita faixa de pH que favorece a adsorção de Na^+ em relação ao K^+ .

De todo o exposto acima, tem-se que o fenômeno de adsorção de potássio em sistemas mistos com sódio ainda não está bem compreendido, pois a adsorção do K^+ é muito maior que o que se esperaria em função da relação entre os raios hidratados de K^+ e Na^+ . Essa adsorção ainda varia com o solo e, para um dado solo, a relação $a_{\text{K}}/a_{\text{Na}}$ varia com as mudanças na densidade de cargas negativas dos colóides. Essa coleção de fatos sugere que, em adição às forças eletrostáticas, alguma contribuição de adsorção específica de K^+ aconteça, nos solos de cargas variáveis, além do que já se conhece para montmorillonita, e mesmo caulinita.

Ânions acompanhantes

Ji & Li (1997) apresentam dados que demonstram o efeito de íons sulfato aumentando a adsorção de K^+ e Ca^{2+} , enquanto cloreto, perclorato e nitrato diminuem a adsorção. Os ânions podem afetar a adsorção de cátions de diversas maneiras, sendo a mais evidente atuando sobre a força iônica da solução.

Considera-se, de forma geral, que ânions como cloreto, perclorato e nitrato são adsorvidos pelo solo somente por influência de forças eletrostáticas, embora, pelo menos para o cloreto, já se acredite que alguma componente de força específica exista em solos de cargas variáveis. Em contraste, a adsorção de íons sulfato em solos de cargas variáveis tem um forte componente de adsorção específica, que libera OH^- em solução, aumentando a densidade de cargas negativas nos colóides em função da elevação de pH. Isso explica o aumento da seletividade do potássio quando o íon acompanhante é o sulfato.

A formação de par-iônico também pode modificar de forma relevante a adsorção de cátions, na medida em que determinados ânions permitirão maior ou menor concentração de cátions em solução.

Adsorção competitiva entre íons de potássio e cálcio

Os estudos de adsorção competitiva entre espécies homovalentes são úteis para se tentar conhecer alguns dos fatores que regulam os complexos fenômenos de adsorção, ainda que não se consiga ter espécies iônicas que difiram em apenas uma característica de modo a facilitar o isolamento dos fatores relevantes.

No entanto, a solução do solo é mais complexa do que os sistemas simples que são alvo de estudo, sendo que um grande complicante é a existência de soluções heterovalentes. Potássio e cálcio são elementos importantes para nutrição de plantas em solos e diversos estudos de adsorção competitiva entre eles têm sido realizados. No entanto, devido à complexa composição química de solos e à diferença entre as duas espécies iônicas, a seletividade relativa na adsorção desses dois cátions, obtida por vários autores, mesmo em solos com cargas constantes e minerais aluminossilicatados puros, difere grandemente.

Ji & Li (1997) apresentaram resultados de estudos feitos com K^+ e Ca^{2+} em solos de cargas variáveis, discutindo os resultados sob vários pontos de vista. Quando um solo foi equilibrado com soluções mistas de diferentes concentrações, mas contendo sempre quantidades equivalentes de K^+ e Ca^{2+} , observou-se que o valor de $pK-0,5pCa$ na suspensão de equilíbrio⁽¹²⁾ decresceu com o aumento na concentração total de cátions, mostrando um aumento relativo do Ca^{2+} adsorvido em relação ao K^+ . Isso indica que a

⁽¹²⁾ O $pK-0,5pCa$ é uma forma rápida de se medir a concentração desses íons em solução, pois utiliza-se de valores desses cátions determinados por potenciometria. O decréscimo do $pK-0,5pCa$ indica aumento da concentração de K^+ em solução, como resultado de uma menor adsorção.

seletividade pelo cálcio, em relação ao potássio, cresceu com o aumento da concentração iônica total, o que não confere com o que se conhece de solos pouco evoluídos de climas temperados ou de árido/semi-árido (Jurinak & Suarez, 1996), que tendem a adsorver mais cátions monovalentes em soluções mais concentradas.

Entre os solos utilizados no estudo de Ji & Li (1997), a relação $K/2Ca$ tendeu a ser menor que a unidade, com exceção para um solo que apresentava substanciais quantidades de mineral do tipo 2:1. Esse fenômeno indica que as atividades dos sítios de troca na superfície dos solos são diferentes. Alguns sítios possuem uma forte habilidade de adsorver potássio, adsorvendo-o preferencialmente quando sua concentração na solução é baixa. Após a saturação desses sítios por íons de K^+ , outros sítios de menor seletividade pelo cátion começam a atuar, o que explicaria a variação da seletividade relativa entre os cátions K^+ e Ca^{2+} . Esse mesmo fenômeno foi observado em solos cauliniticos.

Num segundo experimento apresentado por Ji & Li (1997), variou-se a relação equivalente da solução inicial $K/2Ca$ de 2,5:1 a 1:2 e encontrou-se que, a despeito do decréscimo na adsorção de K^+ e do aumento na adsorção de Ca^{2+} , a quantidade das duas espécies adsorvidas foi aproximadamente a mesma, ou seja, o incremento na adsorção de Ca^{2+} foi equivalente ao decréscimo na adsorção de K^+ se comparado na base molar (a relação foi 1:1 e não 1:2, como seria de se esperar). Notou-se também que o pH da solução de equilíbrio permaneceu praticamente constante, o que significa que 1 mol de Ca^{2+} e 1 mol de K^+ deslocaram a mesma quantidade de H^+ . Postula-se então que os íons de cálcio possam ser adsorvidos na forma CaX^+ (X^- pode ser Cl^- , por exemplo) nos solos de cargas variáveis estudados, trazendo uma questão interessante a ser posteriormente melhor estudada.

A remoção de óxidos de ferro dos solos estudados causou um aumento na seletividade por cálcio em relação ao potássio, na medida que faz aumentar a densidade das cargas negativas

permanentes, o que favorece ainda mais aos cátions que já possuem maior seletividade. Isso é semelhante ao que se observou nos ensaios de adsorção entre K^+ e Na^+ , com aumento de preferencialidade pelo K^+ em condições semelhantes. Esse fenômeno tem implicações importantes quando se observa o seu outro lado, ou seja, o aumento da preferencialidade pelo potássio em solos oxídicos, em relação ao cálcio.

Com respeito ao pH e sua ação sobre a adsorção competitiva entre K^+ e Ca^{2+} , a situação é ainda mais complexa do que era com K^+ e Na^+ . Nessa relação heterovalente, há pelo menos três fatores importantes a serem levados em conta:

- 1) como a quantidade de superfície negativamente carregada é aumentada com a elevação do pH, há um favorecimento para o cátion divalente, segundo a teoria de Donnan;
- 2) a possibilidade de adsorção específica das duas espécies. Embora pareça que o pH não influencie muito a adsorção específica do K^+ , tem-se que a proporção de cálcio adsorvido como $CaOH^+$ aumenta com a elevação do pH;
- 3) a adsorção competitiva com H^+ a baixos valores de pH, e particularmente com Al^{3+} em valores de pH abaixo de 5,5 torna a competição do potássio com o cálcio ainda mais desfavorável.

Juntos, esses fatores fariam com que a adsorção relativa de potássio em relação ao cálcio apresente um máximo a um certo pH, hipótese que foi verificada por Yu et al., citados por Ji & Li (1997), em que um Ali-Haplic Acrisol e um Rhodic Ferralsol apresentaram máximos de adsorção de K^+ com valores de pH entre 5,5 e 6,5.

O efeito dos íons acompanhantes também deve ser levado em conta ao se estudar a adsorção de cátions. Cátions como as formas reduzidas de ferro e manganês podem, em ambientes alagados, mudar drasticamente o balanço entre as formas de Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , já que competem pelos mesmos sítios de adsorção, além de modificar a quantidade de cargas da fase sólida.

Alguns Comentários sobre as Equações

Por causa do movimento termal dos íons adsorvidos e dos eletrólitos livres, há uma contínua troca de íons entre a fase sólida e a solução micelar e intermicelar. No equilíbrio, o mesmo número de contra-íons migra, por unidade de tempo, entrando e saindo da dupla camada difusa (DCD), ou seja, a adsorção e a dessorção se contrabalanceiam. A ocorrência desse fenômeno pode ser facilmente demonstrada por troca de isótopos. O termo "troca iônica" não implica a permanência contínua de um processo de movimentação (embora ela de fato aconteça), mas denota reações de deslocamento de um estado de equilíbrio causado por adição de íons "estranhos" ou pela alteração da concentração da solução externa (Wiklander, 1967).

Para descrever os processos de troca de íons e prever sua distribuição, muitas fórmulas têm sido propostas, buscando um compromisso entre facilidade de aplicação e acurácia da predição dos fenômenos estudados. Apesar dos esforços, não se encontrou uma equação de troca que fosse válida para todos os casos. Por outro lado, níveis razoáveis de acurácia têm sido encontrados com equações contendo apenas um parâmetro empírico, quando se descreve condições não extremas (Bolt et al., 1978).

Um dos grupos de fórmulas é essencialmente empírico e tenta, principalmente, encontrar expressões matemáticas que melhor se ajustem a dados experimentais. Entre essas fórmulas, a Isoterma de Adsorção de Freundlich deve ser mencionada, sendo do tipo parabólico e não fornece um valor máximo de adsorção.

Um segundo grupo tenta descrever teoricamente as reações, e entre elas o princípio da "Lei de ação de massas", derivada da físico-química e da termodinâmica, tem sido utilizado por um grande número de fórmulas que tratam da troca iônica. Pode-se, no

entanto, objetar que a troca iônica não é uma reação química verdadeira que leve à formação de novos compostos, mas meramente uma redistribuição dentro da solução micelar, e entre ela e a solução intermicelar. Wiklander (1967) acredita que, em função da estrutura proposta para a DCD e de sua relação com a solução circundante, inquestionavelmente dependente da "massa ativa" (atividade iônica) e conectado com mudanças na energia livre, parece plausível aplicar a lei de ação de massas para estudar a troca iônica.

Kerr (1928) utilizou a lei de ação de massas em estudos de troca de íons. As fórmulas de Jenny (1932) e Gapon (1933) também são do tipo "ação de massas", assim como o é a equação de equilíbrio de Donnan (1925). A variação do k da equação de ação de massas em relação à fração molar e à natureza dos íons trocáveis foi particularmente estudado por Vanselow (1932), Møller, Damsgaard-Sørensen e Wiklander.

As equações derivadas por Vanselow (1932) e por Krishnamoorthy et al. (1948) forneceram constantes de equilíbrio satisfatórias para trocas de cátions metálicos em bentonita, colóides do solo e resinas sintéticas, ao passo que a fórmula de Gapon (1933) foi menos adequada, ainda que se deva observar que a fração molar dos íons trocáveis não variou muito.

Seja uma reação de troca de cátions envolvendo os cátions A e B, com valência z_A e z_B , respectivamente, apresentada sob a forma:

$$\frac{1}{z_A} A_t \quad \frac{1}{z_B} B_s \quad \frac{1}{z_B} B_t \quad \frac{1}{z_A} A \quad \dots\dots\dots (32)$$

onde t e s denotam formas trocáveis e em solução, respectivamente⁽¹³⁾.

⁽¹³⁾ Nesta equação os coeficientes de reação foram tomados como o recíproco da valência dos íons, especificando a reação por equivalente do trocador.

Para a reação apresentada na equação 32, Bolt (1979) definiu o coeficiente de seletividade K_N como:

$$K_N = \frac{\sqrt[z_B]{N_B} \sqrt[z_A]{a_A}}{\sqrt[z_A]{N_A} \sqrt[z_B]{a_B}} \dots\dots\dots (3)$$

onde N_A e N_B denotam as frações equivalentes das espécies catiônicas A e B na fase adsorvida, e a_A e a_B as atividades dessas mesmas espécies em solução.

Deve-se notar que a equação 33 é equivalente à equação 25, então chamada de "Coeficiente de Seletividade de Vanselow", derivado da termodinâmica.

Bruggenwert & Kamphorst (1979) compararam os coeficientes de seletividade propostos por alguns autores tomando por base o K_N da equação 33 e obtiveram:

$$K(Kerr) = \frac{N_B}{N_A} \frac{a_A}{a_B} (K_N^z) \dots\dots\dots (3)$$

A equação 34 é válida apenas para trocas homovalentes, quando $z_A = z_B = z$.

Para trocas do tipo mono-divalentes, com $z_A = 1$ e $z_B = 2$, tem-se:

$$K(Eriksson) = \frac{N_A^2}{N_B} \frac{a_B}{a_A^2} \frac{4}{\sqrt{K_N} \cdot (2 + N_B)} \dots\dots\dots (3)$$

$$K(Gapon) = \frac{N_A \cdot \sqrt{a_B}}{N_B \cdot a_A} \frac{1}{K_N \sqrt{N_B}} \dots\dots\dots (3)$$

$$K(DKO) = \frac{M_A^2}{M_B \cdot M_A} \frac{a_B}{\frac{3M_B}{2} a_A^2} \frac{\sqrt[4]{K_N}}{2 \frac{N_B}{2}} \dots\dots (37)$$

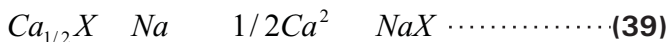
$$K(Vanselow) = \frac{M_A^2}{M_B} \frac{a_B}{a_A^2} \frac{\sqrt[4]{K_N}}{2 \frac{N_B}{2}} \dots\dots\dots (38)$$

A equação 37 é originária de Krishnamoorthy et al. (1948) a partir da termodinâmica. Note-se que o coeficiente de seletividade de Vanselow apresentado na equação 25 difere da equação 38 por que nesta última utilizou-se a fração molar M.

Embora muitos trabalhos já tenham sido desenvolvidos utilizando-se solos como as superfícies adsorventes, a descrição dos fenômenos observados tende a utilizar expressões matemáticas desenvolvidas para casos muito particulares de composição de solução, de adsorventes puros ou ideais, e outras aproximações. Ainda que isso não inviabilize o uso das equações, não se deve esperar modelos perfeitos, até porque a variabilidade das características dos solos é assombrosa.

As diferenças entre as equações acima são introduzidas com o intuito de aumentar o grau de descrição de dados experimentais e por isso algumas dessas equações têm sido trabalhadas de forma a incorporar novas abordagens além da termodinâmica clássica e da dupla camada difusa. Assim, a teoria das misturas (ideal e regular) e o arranjo espacial dos sítios de adsorção nos minerais já fornecem novas variáveis a essas equações, tornadas cada vez mais complicadas (Harmsen, 1979).

Para estudos de salinidade a equação de troca iônica mais utilizada é a equação de Gapon (1933), aplicada sobre uma reação do tipo ação de massas ligeiramente modificada:



A constante de equilíbrio resultante é dada por:

$$K_G = \frac{[Ca^{2+}]^{1/2} [NaX]}{[Na] [Ca_{1/2}X]} \dots\dots\dots(40)$$

onde concentrações são utilizadas em lugar de atividades na solução e onde a relação entre as atividades na fase trocadora é assumida como proporcional à relação entre as concentrações dos íons trocáveis com base em equivalentes (ao invés de uma base molar). Segundo Bresler et al. (1982), ainda que as atividades iônicas sejam bem diferentes das concentrações nos solos salinos, a relação entre as concentrações é similar à relação entre as atividades dentro de uma ampla faixa, devido ao fato dos coeficientes de atividade para íons divalentes decrescer mais rapidamente com o incremento da concentração salina quando se compara com o coeficiente de atividade de íons monovalentes. Assim, a equação de Gapon tem se mostrado eficiente em descrever a troca Na-Ca na faixa de PST entre 0% e 40%.

Jurinak & Suarez (1996) comentaram que o U. S. Salinity Laboratory, assumindo que Mg comporta-se de forma similar ao Ca na fase trocável, modificou a equação de Gapon para a seguinte forma:

$$\frac{[NaX]}{[CaX + MgX]} = K'_G \frac{[Na]}{[Ca + Mg]^{1/2}} = K'_G \cdot RAS \dots\dots\dots(41)$$

onde K'_G é determinado por regressão, sendo o valor $0,015(\text{mmol l}^{-1})^{-1/2}$ largamente utilizado. No entanto, estudos mais recentes têm mostrado que os valores de K'_G pode variar de 0,016 a 0,008 . Ademais, a suposição de que o Mg^{2+} se comporta de forma semelhante ao Ca^{2+} não se verifica em ensaios, pois este último é mais preferido que o Mg^{2+} .

O Significado do Fenômeno Descrito

Independente do grau de precisão na descrição dos diversos fenômenos de adsorção estudados pelos diversos autores, tem-se que todos eles são capazes de apontar, ao menos qualitativamente, o que se espera nos equilíbrios entre as soluções iônicas e os solos. Isso não é pouco quando se trata de algumas áreas da ciência do solo.

Muitos dos fenômenos de evolução de solos passaram a ser melhor compreendidos a partir do momento que algumas informações puderam ser clareadas com equações como a de Gapon, uma das mais usadas quando basta o entendimento qualitativo dos fenômenos de troca catiônica. Fenômenos em macroescala, como o acúmulo de óxidos de ferro e alumínio em solos dos trópicos, são perfeitamente explicáveis pela maior preferencialidade de adsorção dos cátions de ferro e alumínio aos colóides de solo (Mohr et al., 1972; McFarlane, 1976). É interessante notar, como visto em tópicos anteriores, que a presença de óxidos em solos vai favorecer ainda mais a adsorção de cátions que já possuem maior preferencialidade pelo complexo de troca, acentuando o processo de perdas de cátions mono e mesmo bivalentes. Esse processo é tão mais intenso quanto mais úmido for o ambiente, visto que a lixiviação dos cátions em solução estaria intensificada.

O processo de lixiviação quebra uma das premissas assumidas por todos os autores que estudam os fenômenos de troca, pois o equilíbrio nunca é atingido, já que os sistemas em estudo não podem ser considerados fechados e alguns dos cátions são constantemente retirados do sistema.

O acúmulo de sais em solos de regiões de clima árido e semi-árido também é um fenômeno facilmente explicável à luz de equações como a de Gapon. O aumento da atividade de sais devido ao secamento do solo favorece a maior adsorção dos cátions

monovalentes (como o temido sódio), de modo a manter válida a igualdade da equação 36 (Jurinak & Suarez, 1996). Esse comportamento contrasta com dados citados anteriormente, em que solos com grande presença de colóides de cargas variáveis não seguem essa tendência e, ao contrário, tiveram maiores quantidades de cálcio adsorvido, em detrimento do potássio, quando se aumentou a concentração dos íons (Ji & Li, 1997).

Por outro lado, diluições da solução intermicelar de solos salinos através de irrigação ou chuvas favorecem a dessorção do sódio, preparando-o para a lixiviação, o que é ainda mais intensificado quando se aplica gesso ao solo, de forma a aumentar a fração molar do cálcio (Bresler et al., 1982).

Referências Bibliográficas

AGBENIN, J. O.; RAIJ, B.van. Rate processes of calcium, magnesium and potassium desorption from variable-charge soils by mixed ion-exchange resins. **Geoderma**, Amsterdam, v. 93, n. 1/2, p. 141-157, Nov. 1999.

ARNOLD, P. W. Surface-electrolyte interactions. In: GREENLAND, D. J.; HAYES, M. H. B. (Ed.). **Chemistry of soil constituents**. New York: J. Wiley, 1978. 469 p.

ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. 1031 p.

BOLT, G. H. Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution. In: BOLT, G. H.; BRUGGENWERT, M. G. M. (Ed.) **Soil chemistry**. A: Basic elements. Amsterdam: Elsevier, 1978. p. 43-53.

BOLT, G. H. The ionic distribution in the diffuse double layer. In: BOLT, G. H. (Ed.) **Soil chemistry**. B: Physico-chemical models. Amsterdam: Elsevier, 1979. p. 01-26.

BOLT, G. H.; BRUGGENWERT, M. G. M.; KAMPHORST, A. Adsorption of cations by soil. In: BOLT, G. H.; BRUGGENWERT, M. G. M. (Ed.) **Soil chemistry**. A: Basic elements. Amsterdam: Elsevier, 1978. p. 54-90.

BRESLER, E.; McNEAL, B. L.; CARTER, D. L. **Saline and sodic soils: principles, dynamics and modeling**. New York: Springer-Verlag, 1982. 236 p. (Advanced Series in Agricultural Sciences).

BRUGGENWERT, M. G. M.; KAMPHORST, A. Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In: BOLT, G. H. (Ed.) **Soil chemistry**. B: Physico-chemical models. Amsterdam: Elsevier, 1979. p. 141-203.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. 530 p.

CHAGAS, A. P. **Termodinâmica química**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999. v. 1, 409 p.

CHAPMAN, D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity. **Philosophical Magazine**, Basingstoke, v. 25, p. 475, 1913.

CRITTER, S. A. M.; AIROLDI, C. Adsorption-desorption processes of calcium on Brazilian soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 111, n. 1/2, p. 57-74, Jan. 2003.

DONNAN, F. G. The theory of membrane equilibria. **Chemistry Review**, v. 1, p. 73-90, 1925.

GAPON, E.N. Theory of exchange adsorption in soils. **Journal of General Chemistry of the USSR**, New York, v. 3, n. 2, p. 144-152, 1933.

GOUY, C. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. **J. Phys. Theor. Appl.**, v.9, n.4, p.457-468, 1910.

GRAHAME, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. **Chemical Reviews**, Washington, v. 41, p. 441-501, 1947.

HARMSSEN, K. Theories of cation adsorption by soil constituents: discrete-site models. In: BOLT, G. H. (Ed.). **Soil chemistry**. B: Physico-chemical models. Amsterdam: Elsevier, 1979. p. 77-139.

HELMHOLTZ, H. L. F. von. Studien über elektrische grenzschichten. **Annalen der Physik**, Leipzig, v. 7, p. 337-382, 1879.

HELMHOLTZ, H. L. F. von. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen. **Annalen der Physik**, Leipzig, v. 89, p. 211-233, 1853.

JENNY, H. Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminum silicates. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 36, p. 2217-2258, 1932.

JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T. R. (Ed.) **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505 p.

JURINAK, J. J.; SUAREZ, D. L. The chemistry of salt-affected soils and waters. In: TANJI, K. K. (Ed.). **Agricultural salinity assesment and management**. New York: American Society of Civil Engineers, 1996. 619 p.

KERR, H. W. The nature of base exchange and soil acidity. **Journal of the American Society of Agronomy**, Geneva, v. 20, p. 309-335, 1928.

KLOTZ, I. M.; ROSENBERG, R. M. **Chemical thermodynamics: basic theory and methods**. 5. ed. New York: J. Wiley, 1994. 533 p.

KOOPAL, L. K. Adsorption. In: LASKOWSKI, J. S.; RALSTON, J. (Ed.). **Colloid chemistry in mineral processing**. Amsterdam: Elsevier, 1992. 428 p. (Developments in Mineral Processing, 12).

KRISHNAMOORTHY, C.; DAVIS, L. E.; OVERSTREET, R. Ionic exchange equations derived from statistical thermodynamics. **Science**, Washington, v. 108, p. 439-440, 1948.

LEVINE, I. N. **Physical chemistry**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1995. 901 p.

McFARLANE, M. J. **Laterite and landscape**. London: Academic Press, 1976. 151 p.

McQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry**. A: Molecular approach. Sausalito: California: University Science Books, 1997. 1270 p.

MOHR, E. C.; VAN BAREN, F. A.; VAN SCHUYLENBORGH, J. **Tropical soils: a comprehensive study of their genesis**. 3. ed. Amstersdam: Geuze, 1972. 481 p.

REID, C. E. **Chemical thermodynamics**. Singapore: MacGraw-Hill, 1990. 313 p.

SPANNER, D. C. **Introduction to thermodynamics**. New York: Academic Press, 1964. 278 p.

SPOSITO, G. **The thermodynamics of soil solutions**. Oxford: Claredon, 1981. 223 p.

STERN, O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. **Zeitschrift fur Elektrochemie**, v. 30, p. 508-516, 1924.

TALIBUDEEN; O. Cation exchange in soils. In: GREENLAND, D. J.; HAYES, M. H. B. (Ed.). **Chemistry of soil processes**. New York: J. Wiley, 1981. 714 p.

VANSELOW, A. P. Equilibria of the base-exchange reaction of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. **Soil Science**, Baltimore, v. 33, p. 95-113, 1932.

WASER, J. **Basic chemical thermodynamics**. California: W. A. Benjamin, 1966. 278 p.

WIKLANDER, L. Cation and anion exchange phenomena. In: BEAR, F. E. (Ed.). **Chemistry of the soil**. 2. ed. New York: Reinhold, 1967. 515 p. (American Chemical Society Monograph Series, 160).

WILD, A. **Russell's soil conditions & plant growth**. 11. ed. New York: Longman, 1988. 991 p.

ZHANG, H. Electrokinetic properties. In: YU, T. R. (Ed.) **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505 p.

República Federativa do Brasil

Luiz Inácio Lula da Silva

Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Roberto Rodrigues

Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Conselho de Administração

Luis Carlos Guedes Pinto

Presidente

Silvio Crestana

Vice-Presidente

Alexandre Kalil Pires

Cláudia Assunção dos Santos Viegas

Ernesto Paterniani

Hélio Tollini

Membros

Diretoria-Executiva

Silvio Crestana

Diretor-Presidente

José Geraldo Eugênio de França

Kepler Euclides Filho

Tatiana Deane de Abreu Sá

Diretores-Executivos

Embrapa Agropecuária Oeste

Mário Artemio Urchei

Chefe-Geral

Renato Roscoe

Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Auro Akio Otsubo

Chefe-Adjunto de Administração